

Jochum, Claus

Disbui. Bochum Q4.

1987



Experimentelle Untersuchung zum Wassereinbau und zur Kinetik der
Hydratation und der Dehydratation von synthetischen und natürlichen

Cordieriten

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Geowissenschaften
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Claus Jochum
Bochum, 1986

Inhaltsverzeichnis

1	<u>Einleitung</u>	
1.1	Literaturübersicht	3
1.1.1	Die Struktur von Cordierit	3
1.1.2	Die PT-Stabilität von Cordierit	7
1.1.3	Die Kanalbesetzungen von Cordierit	9
1.1.3.1	Leichtflüchtige Gemengteile	9
1.1.3.2	Alkalien und andere Ionen	13
1.1.4	H ₂ O Diffusion in Cordierit	16
1.2	Problemstellung	19
2	<u>Experimentelle Methoden</u>	
2.1	Versuchsdurchführung	23
2.2	Hochdruckapparaturen	24
2.2.1	Hydrothermal-Hochdruckapparatur	24
2.2.2	Rapid-Temperature-Change-Hochdruckapparatur	25
2.3	Analytische Bestimmung des H ₂ O-Gehalts von Cordierit	26
2.4	Bestimmung des mittleren Brechungsindex von Cordierit	27
2.5	Bestimmung des CO ₂ -Gehalts von Cordierit	27
2.6	Infrarot-Spektroskopie	28
2.7	Thermogravimetrische Untersuchungen	29
2.8	Synthese von Mg-Cordierit	29
2.8.1	Ausgangsmaterialien	29
2.8.2	Trockene Synthese von Mg-Cordierit	30
3	<u>Charakterisierung der synthetischen und natürlichen Cordierite</u>	
3.1	Herkunft der natürlichen Cordierite	31
3.2	Mikrosondenanalyse	31
3.3	Röntgenanalyse	33
3.4	Mikroskopische Analyse	36
3.5	Korngrößenanalyse	38

4	<u>Ergebnisse der Versuche mit verschiedenen Cordieriten</u>	
4.1	<u>Synthetischer Na-freier Mg-Cordierit</u>	
4.1.1	Abhängigkeit des mittleren Brechungsindex vom H ₂ O-Gehalt	40
4.1.2	Gleichgewichtswassergehalte	42
4.1.3	Hydratations- und Dehydratationskinetik von Na-freiem Mg-Cordierit	44
4.1.3.1	Hydratation	44
4.1.3.2	Dehydratation	53
4.1.3.2.1	Partielle Dehydratation im Beisein einer primären Gasphase, $P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$	53
4.1.3.2.2	Partielle Dehydratation ohne primäre Gasphase, $P_{\text{tot}} > P_{\text{H}_2\text{O}}$	58
4.1.3.2.3	Dehydratation unter Atmosphärendruck	59
4.1.3.2.4	Dehydratation unter Argondruck, $P_{\text{tot}} = P_{\text{Ar}} \gg P_{\text{H}_2\text{O}}$	62
4.1.4	Die Kinetik des Abbaus von synthetischem Mg-Cordierit	63
4.1.4.1	Der Abbau im Beisein einer primären wässrigen Gasphase, $P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$	63
4.1.4.2	Der Abbau im Beisein einer CO ₂ -haltigen wässrigen Gasphase $P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}$	65
4.1.4.3	Der Abbau ohne primäre wässrige Gasphase, $P_{\text{tot}} > P_{\text{H}_2\text{O}}$	65
4.2	<u>Synthetischer Na-haltiger Mg-Cordierit</u>	
4.2.1	Abhängigkeit des mittleren Brechungsindex vom H ₂ O-Gehalt	67
4.2.2	Gleichgewichtswassergehalte von Na-haltigem Mg-Cordierit	68
4.2.2.1	Gleichgewichtswassergehalte in Abhängigkeit vom Na-Gehalt bei konstanten P-T Bedingungen	68
4.2.2.2	Gleichgewichtswassergehalte bei konstantem Na-Gehalt und variablen P-T Bedingungen	69
4.2.3	Hydratations- und Dehydratationskinetik von Na-haltigem Mg-Cordierit	70
4.2.3.1	Hydratation	70
4.2.3.2	Dehydratation	73
4.2.3.2.1	Dehydratation unter Atmosphärendruck	74
4.2.3.2.2	Dehydratation unter Argondruck, $P_{\text{tot}} = P_{\text{Ar}} \gg P_{\text{H}_2\text{O}}$	77

4.2.4	Infrarot-Absorptionsbanden von H_2O in Na-haltigem Mg-Cordierit	78
4.2.5	Gitterkonstanten Na-haltiger hexagonaler Mg-Cordierite	81
4.2.6	Der Abbau von Na-haltigem Mg-Cordierit	82
4.3	<u>Natürlicher Cordierit</u>	
4.3.1	Abhängigkeit des mittleren Brechungsindex vom H_2O -Gehalt	83
4.3.2	Gleichgewichtswassergehalte von Cordierit "IND"	84
4.3.3	Hydratations- und Dehydratationskinetik natürlicher Cordierite	84
4.3.3.1	Hydratation	84
4.3.3.2	Dehydratation	86
4.3.3.2.1	Partielle Dehydratation im Beisein einer wässrigen Gasphase, $P_{tot} = P_{H_2O}$	86
4.3.3.2.2	Dehydratation unter Atmosphärendruck	88
4.3.3.2.3	Dehydratation unter Argondruck, $P_{tot} = P_{Ar} \gg P_{H_2O}$	89
4.3.4	Infrarot-Absorptionsbanden von H_2O und CO_2 in natürlichem Cordierit	90
4.3.5	Der Abbau von natürlichem Cordierit	94
5	<u>Auswertung der Ergebnisse</u>	
5.1	Die Korrelation zwischen dem mittleren Brechungsindex und dem H_2O -Gehalt von Cordierit	95
5.2	Die Gleichgewichtswassergehalte von Cordierit	111
5.3	Die Kinetik der Hydratation und Dehydratation von Cordierit	127
5.3.1	Der H_2O -Austausch zwischen synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit und wässriger Gasphase	127
5.3.2	Der H_2O -Austausch zwischen natürlichem Cordierit und wässriger Gasphase im Vergleich mit synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit	131
5.3.3	Der Einfluß von Natrium auf die H_2O -Diffusion in Cordierit	133
5.3.4	Berechnung der Aktivierungsenergie für die Dehydratation von synthetischem Mg-Cordierit	147
5.3.5	Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für die H_2O -Diffusion in Cordierit	155

6	<u>Schlußfolgerungen und petrogenetische Anwendung</u>	161
7	<u>Zusammenfassung</u>	175
8	<u>Anhang</u>	179
9	<u>Literaturverzeichnis</u>	225

1 Einleitung

Das gesteinsbildende Silikat Cordierit kommt in der Natur häufig in regionalmetamorphen und kontaktmetamorphen Peliten, aber auch in Plutoniten, Vulkaniten und Pegmatiten vor. Darüberhinaus ist Cordierit für die keramische Industrie von sehr großer Bedeutung. Auf Grund der sehr guten Temperaturwechselbeständigkeit und der im Vergleich zu anderen keramischen Werkstoffen geringen thermischen Expansion findet Cordierit ein weites Einsatzfeld: z.B. in den Hitzeschutzkacheln des SPACE SHUTTLES, beim Bau von Abgaskatalysatoren, bei der Herstellung von Spezialgläsern und Präzisionsspiegeln und bei der Fertigung von Mikrochipträgern.

In dem quarternären System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ kann Cordierit - in seiner chemisch einfachsten Form $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ - dargestellt werden (Abb. 1-1), und zwar sowohl als H₂O-freie, aber auch als H₂O-haltige Phase. In letzterem Fall können unterschiedliche Mengen an molekularem H₂O aus einer umgebenden fluiden Phase von den strukturellen Hohlkanälen des Cordierits aufgenommen werden, ohne daß sich dabei der Gerüstchemismus ändert. Da H₂O einerseits kein essentieller Bestandteil des Cordieritgitters ist, andererseits Cordierit in der Natur aber fast immer als wasserhaltiges - mit unterschiedlich hohen H₂O-Gehalten - und komplex zusammengesetztes Mineral vorkommt, ergeben sich folgende Probleme:

- I) Wann und unter welchen Bedingungen ist es zur Wasseraufnahme des in natürlichen Cordieriten analysierten H₂O gekommen?
- II) Durch welche Faktoren wird der H₂O-Austausch in diesem Mineral mit seiner Umgebung beeinflußt?
- III) Unter welchen Bedingungen hat sich der an der Erdoberfläche in Cordierit gefundene Wassergehalt eingestellt?

In meiner Arbeit, die im Rahmen des Forschungsschwerpunkts "Kinetik gesteins- und mineralbildender Prozesse" der deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt wurde, habe ich daher die Kinetik der Hydratation und der Dehydratation von Cordierit experimentell an synthetischen und natürlichen Cordieriten untersucht.

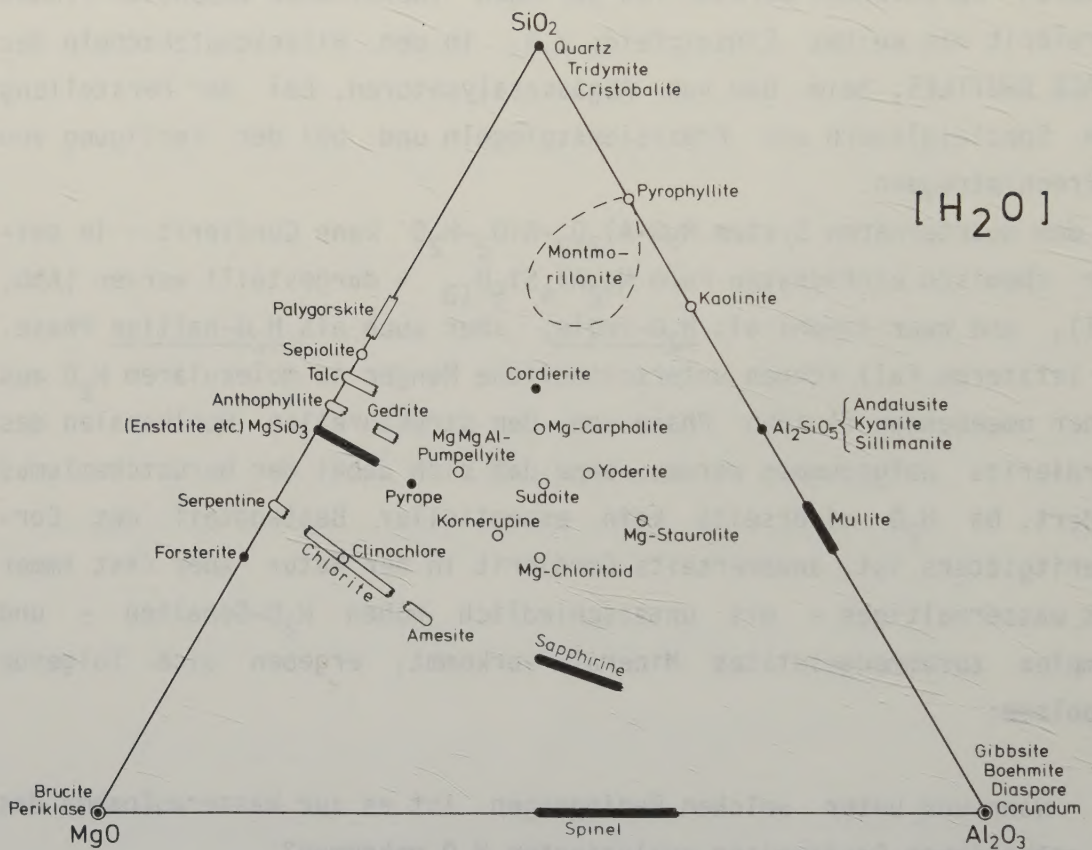


Abb. 1-1) Die kristallinen Phasen des Systems $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ in der Projektion auf die H_2O -freie Basisfläche. Die H_2O -freien Phasen sind durch gefüllte Symbole, die H_2O -haltigen Phasen sind mit offenen Symbolen gekennzeichnet.

(Die Abbildung ist entnommen aus SCHREYER 1986)

1.1 Literaturübersicht

1.1.1 Die Struktur von Cordierit

Die Struktur von Cordierit wurde von GIBBS (1966), COHEN et al. (1977), MEAGHER & GIBBS (1977), HOCELLA et al. (1979), WALLACE & WENK (1980) u.v.a.m. untersucht. Danach besteht das Gerüst von Cordierit, das strukturell dem Ringsilikat Beryll $\text{Be}_3^{(4)}\text{Al}_2^{(6)}\text{Si}_6^{(4)}\text{O}_{18}$ sehr ähnlich ist (BYSTRÖM 1942), aus $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$ -Tetraedern, die, über Ecken verknüpft, senkrecht zur c-Achse Ebenen aus Tetraeder 6er-Ringen bilden. Durch Ketten aus Tetraeder 4er-Ringen werden die 6er-Ringe parallel zur c-Achse untereinander verbunden, so daß Cordierit ein lockeres, dreidimensional verknüpftes $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$ -Tetraedergerüst darstellt (Abb. 1-2 und 1-3). Das hervorstechendste Merkmal des Cordieritgerüsts sind die strukturellen Hohlkanäle, die sich parallel zur c-Achse erstrecken und die durch die übereinandergestapelten und gegeneinander leicht rotierten Tetraeder 6-er Ringe gebildet werden. Innerhalb dieser Strukturkanäle gibt es prinzipiell zwei Atompositionen:

1) Große Hohlräume: Diese liegen zwischen den Tetraeder 6er-Ringen, Position 001/4 (Ch 1/4). Der Durchmesser der Hohlräume beträgt in Richtung der a-Achse ungefähr 6 Å, in Richtung der b-Achse ungefähr 5.4 Å (ARMBRUSTER & BLOSS 1982).

2) Engstellen: Diese werden durch die Tetraeder 6-er Ringe selbst gebildet, Position 000 (Ch 0). Der Durchmesser der Ringe beträgt ungefähr 2.5 Å (ARMBRUSTER & BLOSS 1982).

Cordierit kommt in zwei Modifikationen vor. Bei Temperaturen oberhalb von 1450 °C, 1 bar als hexagonaler Hoch-Cordierit (Indialith), RG. $P_{6/mcc}$, $Z = 2$ (MEAGHER & GIBBS 1977) mit einer statistischen Al/Si Verteilung. Unterhalb von 1450 °C ist orthorhombischer Tief-Cordierit, RG. C_{ccm} , $Z = 4$, mit einer geordneten Al/Si Verteilung stabil (SCHREYER & SCHAIRER 1961). In der Natur kommt Cordierit fast ausschließlich als Tief-Cordierit vor. Metastabil erhaltener hexagonaler Cordierit ist nur aus der Paralava von Bokaro, Indien (MIYASHIRO & IIYAMA 1954) und aus einem polymetamorphen Pelit aus Japan (KITAMURA & HIROI 1982) bekannt. Als Maß für die Rhombizität bzw. für den Al/Si Ordnungsgrad in Cordierit führte MIYASHIRO (1957) den Distorsionsindex (Δ) ein, der röntgenographisch zwischen 29 und 30 °2 θ bestimmt wird und aus dem

Abb. 1-2) Perspektivische Darstellung des $(\text{Al/Si})\text{O}_4$ Tetraedergerüsts von Al/Si-geordnetem Tief-Cordierit.
(Die Abbildung ist entnommen aus GIBBS 1966)

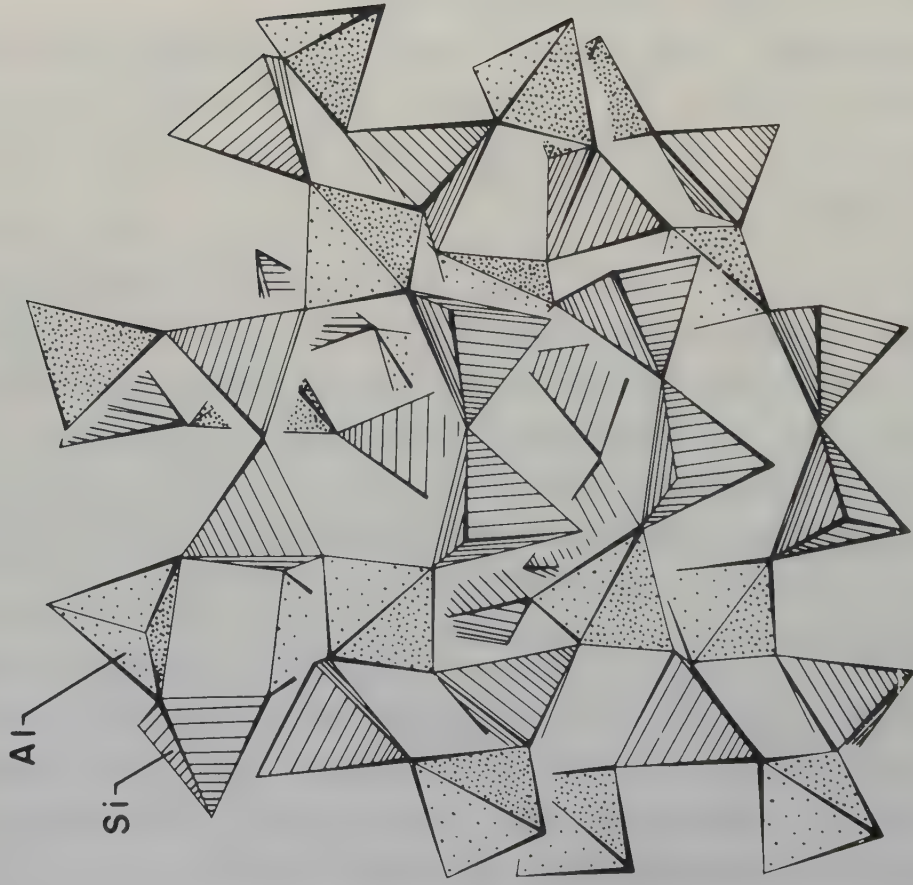
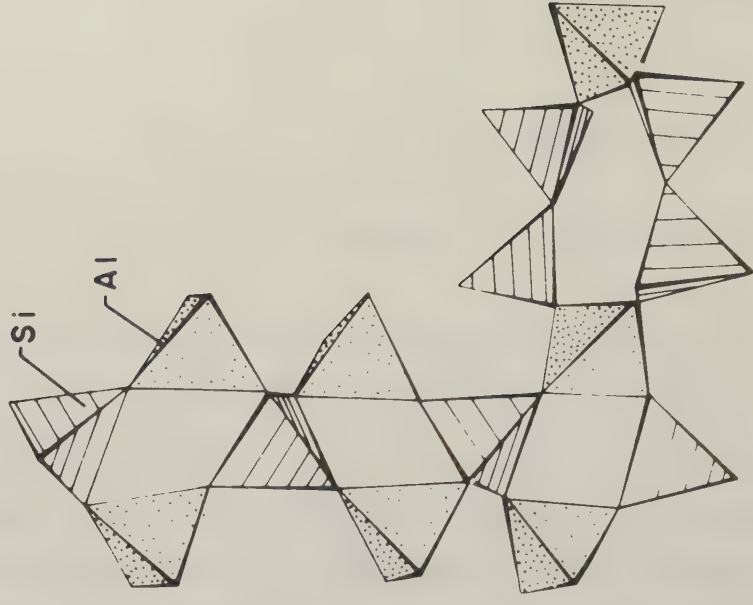


Abb. 1-3) Verknüpfung der Tetraeder 6-er Ringe durch Ketten aus $(\text{Al/Si})\text{O}_4$ Tetraeder 4-er Ringe || zur c-Achse.
(Die Abbildung ist entnommen aus GIBBS 1966)



Aufspalten des Röntgenreflexes (1231) in hexagonalem Cordierit in die drei Reflexe (511), (421), (131) von orthorhombischem Cordierit resultiert.

$$(\circ 2 \theta) = 2 \theta (131) - (2 \theta (511) + 2 \theta (421)) / 2 \quad (1-1)$$

Für hexagonalen Cordierit ist $\Delta = 0$, für strukturell intermediären Cordierit ist $> 0 < 0.2$, für stabilen orthorhombischen Cordierit ist $\Delta \leq 0.3 \circ 2 \theta$ (SCHREYER & SCHAIRER 1961). Untersuchungen an natürlichen Cordieriten ergaben jedoch, daß der Δ -Index allein kein Maß für den Al/Si Ordnungszustand darstellen kann. So wurden von SCHREYER (1966) zahlreiche natürliche Cordierite mit intermediären Distorsionsindizes beschrieben, und MEAGHER & GIBBS (1977) bestimmten in Indialith ($\Delta = 0$) eine 30 % ige Al/Si Ordnung. Darüber hinaus ergaben neuere röntgenographische Untersuchungen an H_2O -haltigen natürlichen Cordieriten, daß die Δ -Werte Alkali + Be-haltiger Cordierite im allgemeinen sehr niedrig sind (0.12: SCHREYER et al. 1979, 0.14-0.17: ARMBRUSTER & IROUSCHEK 1983, 0.1: POVONDRA & CECH 1984, 0.12 - 0.15: GORDILLO et al. 1985). Des weiteren beobachteten SCHREYER et al. (1979), daß sich der Δ -Index ihrer Na-, Be-haltigen Cordierite infolge von vollständiger Dehydratation auf "normale" Werte von $0.26 \circ 2 \theta$ erhöht, jedoch durch anschließende Rehydratation wieder auf den ursprünglich niedrigen Wert zurückfällt. Zusätzlich sinkt der Δ -Index H_2O -freier Cordierite mit zunehmendem Alkali + Be-Gehalt (SCHREYER et al. 1979). WALLACE & WENK (1980) und SELKREGG & BLOSS (1980) ermittelten eine Abnahme des Δ -Wertes mit zunehmender (Fe,Mn) = Mg Substitution; STOUT (1975, 1976), ARMBRUSTER & BLOSS (1982) und MIRWALD (1982c) beschrieben eine geringe Abnahme des Δ -Werts als Funktion des H_2O -Gehalts. Daher kann der Distorsionsindex allenfalls für H_2O -freie Cordierite mit konstantem Chemismus als Indikator für eine unterschiedliche Al/Si Ordnung genutzt werden. Nach PUTNIS (1980 a) ist die Hoch-Tief Umwandlung von Cordierit eine Umwandlung 1. Ordnung. Sie erfolgt über die allmähliche Ausbreitung von Domänen mit orthorhombischer Symmetrie in hexagonalem Wirtskristall, wobei es durch die Ausbreitung der Domänen zur Verzwillingung kommt (PUTNIS 1980 b). Folglich gibt der Distorsionsindex lediglich die über die gesamte Domänenstruktur gemittelte Fernordnung wieder (LANGER & SCHREYER 1969).



Darüber hinaus wurden von MIRWALD (1981, 1982 a,b,c) auf Grund von Volumendiskontinuitäten, die bei Expansions- und Kompressionsexperimenten an synthetischen und natürlichen Cordieriten beobachtet wurden, im PT-Bereich von Al/Si geordnetem Tief-Cordierit mehrere Phasenübergänge vermutlich höherer Ordnung bestimmt. Diese Polytypen von Cordierit sind in Abbildung 1-4 dargestellt.

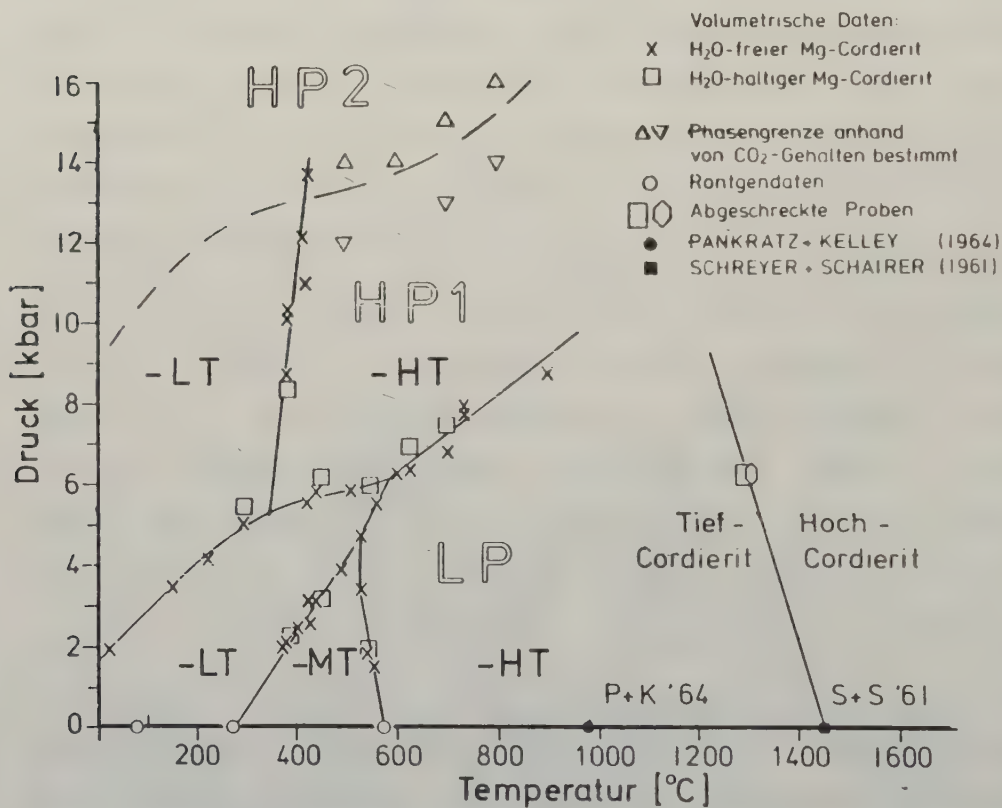


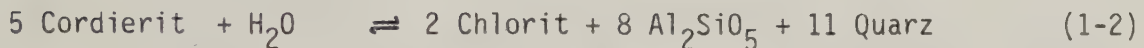
Abb. 1-4) Die von MIRWALD beobachteten Polytypen von Tief-Cordierit im Bereich bis 16 kbar. Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

LP-LT: low pressure - low temperature,
 LP-MT: - medium temperature, LP-HT: - high temperature
 HP1-LT: high pressure - low temperature,
 HP1-HT: - high temperature
 HP2: high pressure 2

(Die Abbildung ist entnommen aus MIRWALD 1982 c)

1.1.2 Die PT-Stabilität von Cordierit

Die erste systematische Untersuchung über das Stabilitätsfeld und das inkongruente Schmelzverhalten von synthetischem Mg-Cordierit wurde von SCHREYER & YODER (1964) in P_{H_2O} T-Bereich bis 10 kbar und 1300 °C durchgeführt. Weitere Untersuchungen erfolgten von SEIFERT & SCHREYER (1970), NEWTON (1972), MIRWALD & SCHREYER (1977), MASSONNE & SCHREYER (1983) und v.a.m.. Abbildung 1-5 zeigt die P_{H_2O} T-Stabilitätsfelder von (Mg-,Fe-,Mn-)Cordierit. Zu tiefen Temperaturen hin wird das Stabilitätsfeld von Mg-Cordierit bis ungefähr 6 kbar durch die Reaktion

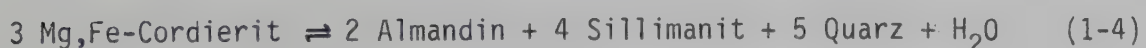


begrenzt (SEIFERT & SCHREYER 1970). Oberhalb von 6 kbar erfolgt der Abbau von Mg-Cordierit nach der Reaktion



(MASSONNE & SCHREYER 1983). NEWTON (1972) untersuchte das Stabilitätsfeld von Mg-Cordierit unter hydrothermalen und wasserfreien PT-Bedingungen und erkannte den stabilisierenden Einfluß von H_2O in den Strukturkanälen von Cordierit auf dessen Druckstabilität. Unter der Bedingung $P_{tot} = P_{H_2O}$ ermittelte NEWTON (1972) die maximale P-Stabilität mit 11.2 kbar. Diese reduziert sich um etwa 3 kbar unter H_2O -freien Drücken. Als Abbauprodukte bestimmte NEWTON (1972) unter hydrothermalen Bedingungen Talk + Sillimanit + Quarz und Enstatit + Sillimanit + Quarz. Unter trockenen Bedingungen wurde Enstatit + Sillimanit + Quarz als Abbau beobachtet.

Von allen Cordieriten besitzt reiner Mg-Cordierit das größte Stabilitätsfeld. Dieses reduziert sich mit zunehmendem Fe-Gehalt, und reiner Fe-Cordierit ist unter den Bedingungen des Quarz Fayalit Magnetit-Puffers (QFM) nur bis 3.5 kbar stabil (RICHARDSON 1968). Zu höheren Drücken hin baut Fe-Cordierit zu Almandin + Sillimanit + Quarz ab, oberhalb von 800 °C erfolgt der Abbau in Herzynit_{ss} + Sillimanit + Quarz. Die bivariate Reaktion



wird als Geobarometer angewandt (WEISBROD 1973a,b, HOLDAWAY & LEE 1977, MARTIGNOLE & SISI 1981, BHATTACHARYA & SEN 1985).

Das Stabilitätsfeld von Mn-Cordierit reicht lediglich bis maximal 1 kbar/400 °C (DASGUPTA et al. 1974). Als Abbauparagenese zu höheren Drücken wurde unter den Pufferbedingungen des Hydrothermalbombenmaterials Spessartin + Al_2SiO_5 + Quarz bestimmt.

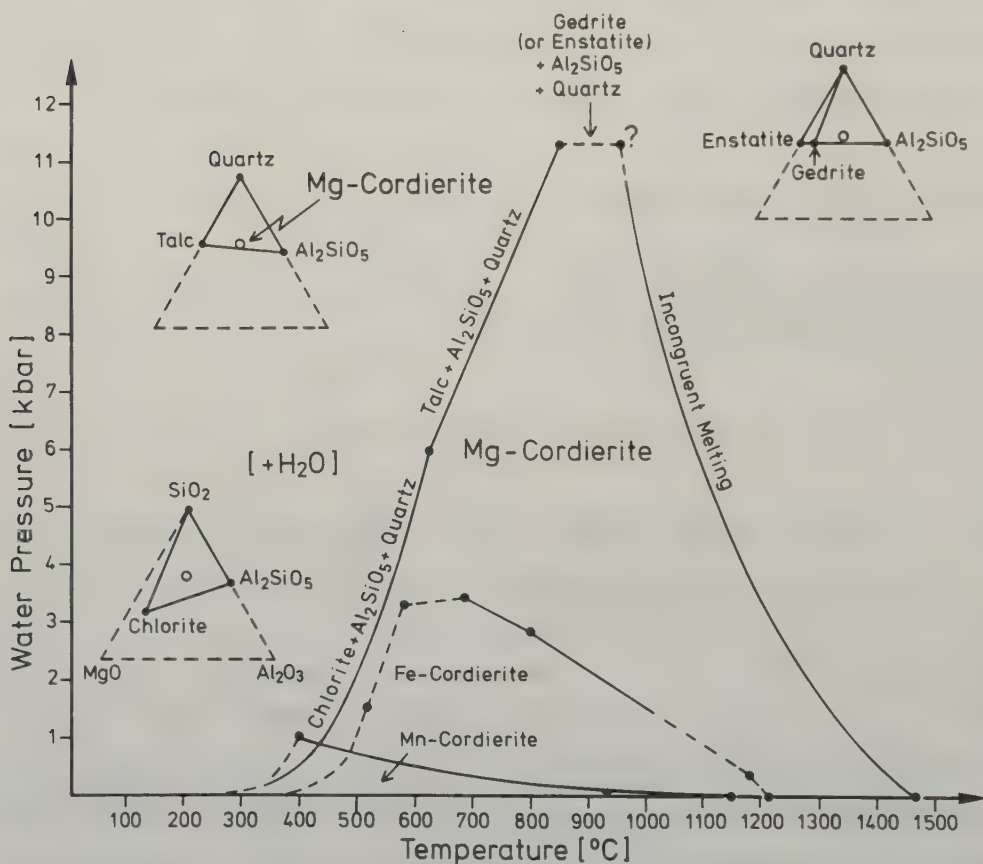
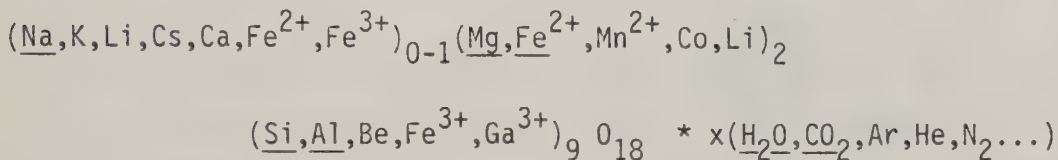


Abb. 1-5) Die Stabilitätsfelder von Mg-, Fe- und Mn-Cordierit im $P_{\text{H}_2\text{O}}$ T-Diagramm. Für Mg-Cordierit sind die Abbauparagenesen angegeben. Der stabile Abbau von Mg-Cordierit unter hohem Druck ist noch nicht eindeutig bestimmt; möglicherweise ist Gedrit - als Na-freier Gedrit - nicht stabil. (Die Abbildung ist entnommen aus SCHREYER 1986)

1.1.3 Die Kanalbesetzungen von Cordierit

Für den Chemismus von Cordierit sind die strukturellen Hohlkanäle von außerordentlicher Bedeutung, denn sie nehmen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur unterschiedliche Mengen an leichtflüchtigen Gemengteilen und Kationen auf und tragen damit - was die Kationen betrifft - zum substitutionsbedingten Ladungsausgleich bei. Unter Berücksichtigung vorhandener experimenteller Daten von synthetischen Cordieriten und Analysen natürlicher Cordierite kann für dies Mineral die folgende allgemeine Formel geschrieben werden (SCHREYER 1985 a):



In dieser Formel sind die Elemente, welche in natürlichen Cordieriten am häufigsten vorkommen, durch Unterstreichen gekennzeichnet.

1.1.3.1 Leichtflüchtige Gemengteile

Von allen leichtflüchtigen Gemengteilen, die von Cordierit aufgenommen werden - BELTRAME et al. (1976) analysierten in natürlichem Cordierit H_2O , CO_2 , He, H_2 , N_2 , CH_4 , Ar, CO, C_nH_n , H_2S , SO_2 - wurde der Einbau von molekularem H_2O am intensivsten untersucht (SCHREYER & YODER 1964, MIRWALD et al. 1979, MEDENBACH et al. 1980, MIRWALD 1982c, JOCHUM 1983 und v.a.m.). Dies beruht vor allem darauf, daß nahezu alle natürlichen Cordierite H_2O -haltig sind (LEAKE 1960, SCHREYER 1965) und daß H_2O in diesen meist die dominierende Fluidkomponente darstellt.

Die H_2O -Moleküle werden innerhalb der Strukturkanäle in die Zentren der großen Hohlräume (Ch 1/4) eingebaut. Dabei sind sie stets so orientiert, daß ihre H-O-H Ebene in der bc - Ebene von Cordierit liegt (COHEN et al. 1977, Abb. 1-6). In Abhängigkeit von Druck und Temperatur nimmt Cordierit unterschiedliche Mengen an H_2O auf (SCHREYER & YODER 1964). MIRWALD et al. (1979) erkannten als erste den diskontinuierlichen dP/dT Verlauf der Isohydronen (Linien mit gleichem H_2O -Gehalt) in Cordierit. Wenn alle strukturellen Hohlräume von Cordierit mit je

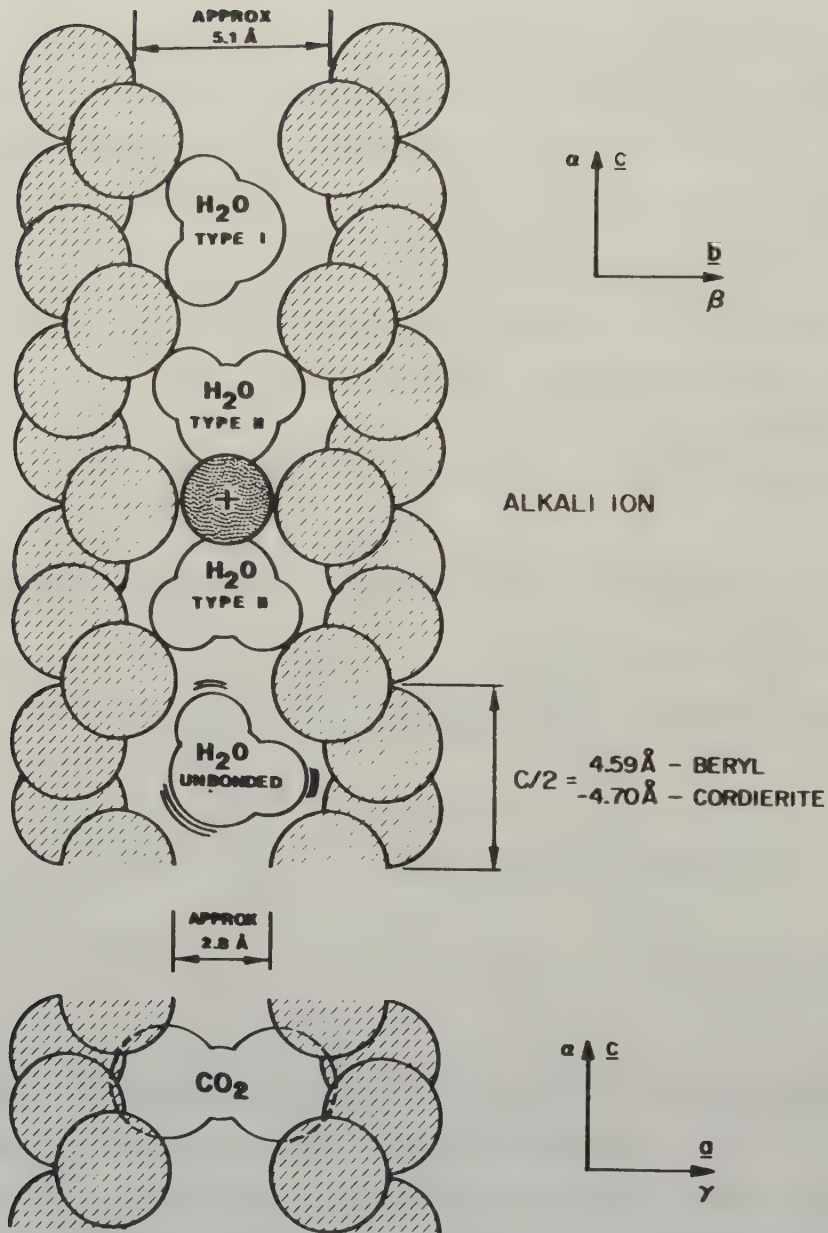


Abb. 1-6) Orientierung der H_2O - und CO_2 -Moleküle im Strukturkanal von Cordierit. H_2O vom Typ I ist so orientiert, daß der HH-Vektor des Wassermoleküls parallel zur Kanalachse ausgerichtet ist. H_2O vom Typ II ist um 90° rotiert, so daß der HH-Vektor senkrecht zur Kanalachse liegt. Das stabförmige CO_2 -Molekül erstreckt sich mit seiner Langachse parallel zur a-Achse. (Die Abbildung ist entnommen aus AINES & ROSSMAN 1984)

einem H_2O -Molekül besetzt sind, ergibt sich daraus für Mg-Cordierit ein H_2O -Gehalt von 2.99 Gew.% (= 1 Mol H_2O p.F.E.). Dies sollte der maximale H_2O -Gehalt in Cordierit sein. Dagegen konnten MIRWALD et al. (1979) und MIRWALD (1982c) bei hohen Drücken bis 20 kbar metastabil erhaltenen synthetischen Mg-Cordierit mit bis zu 6.5 Gew. % H_2O hydratisieren. Die dabei auftretenden Platzprobleme - zwei Moleküle H_2O pro Hohlraum - wurden von MIRWALD (1982c) mit einem im Vergleich zu Tiefdruck-Cordierit (LP 1) unterschiedlichen H_2O -Einbaumechanismus in Cordierit aus den Hochdruckpolytypen HP 1 und HP 2 erklärt.

Mit zunehmendem H_2O -Gehalt steigt der Brechungsindex von Cordierit linear an (SCHREYER & YODER 1964, MEDENBACH et al. 1980). Als Funktion des Wassergehalts ändern sich die Gitterkonstanten von natürlichem Cordierit (SELKREGG & BLOSS 1980, ARMBRUSTER & BLOSS 1982) bzw. von synthetischem Mg-Cordierit (MIRWALD 1982c) folgendermaßen: a_0 sinkt, b_0 bleibt konstant, c_0 steigt. Es folgt daraus, daß der Distorsionsindex sinkt ($\Delta = 1.094(a_0 - b_0\sqrt{3})$, SELKREGG & BLOSS 1980). Das Zellvolumen bleibt konstant.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kationen in den Cordieritkanälen, insbesondere von Alkalien, wurden von GOLDMANN et al. (1977) zwei unterschiedliche Orientierungen der H_2O -Moleküle in den Kanalhöhlräumen beobachtet. Während in reinem Mg-Cordierit der HH-Vektor der H_2O -Moleküle parallel zur Kanalachse orientiert ist (FARRELL & NEWNHAM 1967) - dies ist H_2O -Typ I -, ist der HH-Vektor des Typ's II um 90° rotiert und senkrecht zur Kanalachse orientiert (Abb. 1-6). Die Wassermoleküle vom Typ II sind stets an die Kationen im Kanal gebunden. Im Infrarotspektrum sind die beiden Wassertypen leicht zu identifizieren. Die Absorptionsbande von H_2O Typ I liegt bei 3689 cm^{-1} (symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung), die zwei Absorptionsbanden von H_2O Typ II liegen bei 3632 cm^{-1} (asymmetrische) und bei 3574 cm^{-1} (symmetrische Valenzschwingung) (AINES & ROSSMAN 1984). Dagegen fanden CARSON et al. (1982) bei NMR-Untersuchungen an natürlichem Cordierit (mit 0.02 Na p.F.E.) keinen Hinweis auf H_2O vom Typ II.

Neben H_2O ist CO_2 ein wesentlicher Bestandteil der leichtflüchtigen Gemengteile in natürlichen Cordieriten (SUKNEV et al. 1971, HÖRMAN et al. 1980). Dies gilt insbesondere für Cordierit aus granulitischem

Milieu (ZIMMERMAN 1981), in denen CO_2 die dominierende Kanalkomponente darstellen kann. Der bislang CO_2 -reichste Cordierit mit 2.2 Gew. % CO_2 und 0.3 Gew. % H_2O wurde von ARMBRUSTER et al. (1982) aus der bislang einzigartigen Paragenese Cordierit - Calcit - Pyrit eines lappländischen Granulits beschrieben. Ebenso wie H_2O wird auch CO_2 in die großen Hohlräume der Strukturkanäle eingebaut. Dabei wird die Langachse des stabförmigen CO_2 -Moleküls (4.96 Å, WOOD & NASSAU 1967) bevorzugt parallel zur a-Achse ausgerichtet. Eine Orientierung des Moleküls parallel zur c-Achse wird dagegen selten beobachtet (STRENS 1974).

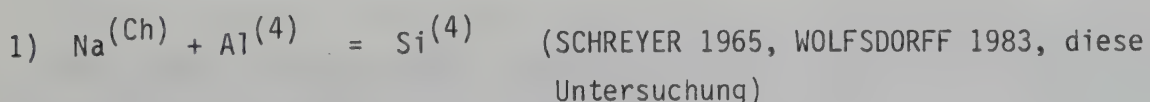
Bis zu einem CO_2 -Gehalt von ungefähr 2 Gew. % gleicht der Einfluß von CO_2 auf die Gitterkonstanten dem von H_2O (ARMBRUSTER & BLOSS 1982). Im Gegensatz dazu übt CO_2 einen im Vergleich zu H_2O sehr starken Einfluß auf die optischen Eigenschaften von Cordierit aus (ARMBRUSTER & BLOSS 1982, ARMBRUSTER et al. 1982). In Abhängigkeit vom CO_2 -Gehalt erhöht sich der optische Achsenwinkel $2V$ von ungefähr 87° (für gasfreien Mg-Cordierit) auf ungefähr 112° in Cordierit mit 1 Mol CO_2 p.F.E. (6.88 Gew. %), während $2V$ in Abhängigkeit vom H_2O -Gehalt auf ungefähr 57° sinkt (für Mg-Cordierit mit 1 Mol H_2O p.F.E.). Gleichzeitig ändert sich der optische Charakter in CO_2 -reichen Cordieriten. So können die bislang nicht zu erklärenden optisch positiven Cordierite (PEHRMANN 1932, CONNANT 1935) jetzt als CO_2 -reiche Cordierite identifiziert werden. Während die Doppelbrechung als Funktion vom H_2O -Gehalt ungefähr konstant bleibt, erhöht sich diese mit dem CO_2 -Gehalt von 0.007 (gasfreier Mg-Cordierit) auf ungefähr 0.036 in Cordierit mit 1 Mol CO_2 . Die Brechungsindizes von Cordierit erhöhen sich in Abhängigkeit vom CO_2 -Gehalt linear, die Steigung $d\text{CO}_2/dn_m$ ist etwas steiler als die $d\text{H}_2\text{O}/dn_m$ Abhängigkeit. Im Infrarotspektrum kann CO_2 leicht durch die ausgeprägte Absorptionsbande bei 2349 cm^{-1} (asymmetrische Valenzschwingung) identifiziert werden (FARREL & NEWNHAM 1967). Systematische Untersuchungen zum CO_2 - und H_2O -Einbau in synthetischen Mg-Cordierit wurden von JOHANNES & SCHREYER (1981) im PT-Bereich bis 7 kbar, 200 - 700 $^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei konstantem X_{CO_2} in der Gasphase ermittelten sie eine deutliche Fraktionierung von H_2O und CO_2 . Während sich CO_2 in der fluiden Phase anreichert, wird H_2O bevorzugt von Cordierit aufgenommen.

DAMON & KULP (1958) konnten in präkambrisch gebildeten Cordieriten sehr hohe Edelgasgehalte nachweisen. Diese waren z.T. so hoch, daß sie nicht allein durch radioaktive Zerfallsprozesse erklärt werden konnten. So bestimmten sie in diesen alten Cordieriten He- und Ar-Gehalte, die im Vergleich zu jüngeren Cordieriten aus dem Karbon bis zu 100 mal höher waren. Die gewaltigen Unterschiede erklärten sie mit intensiven Entgasungsprozessen des Erdmantels während der Cordieritbildung in der Erdfrühzeit.

Experimentelle Untersuchungen zum Edelgaseinbau in Cordierit liegen von SCHREYER et al. (1960), SMITH & SCHREYER (1962) und von ARMBRUSTER (1985) vor. SCHREYER et al. (1960) konnten bei 10 kbar/900 °C bis zu 3 Gew. % Ar ($r = 1.95 \text{ \AA}$) in die Strukturkanäle von synthetischem Mg-Cordierit drücken. ARMBRUSTER (1985) gelang der Einbau von Ar in natürlichen Cordierit (White Well, PRYCE 1973) bei 6 und 7 kbar, 600 und 700 °C.

1.1.3.2 Alkalien und andere Ionen

Zusätzlich zu den leichtflüchtigen, molekularen Gemengteilen können auch Kationen (Li , Na , Cs , Ca , Fe^{2+} , Fe^{3+}) von den Strukturkanälen aufgenommen werden. Dort werden sie, je nach Größe, entweder in die Zentren der 6-er Ringe oder aber in die großen Hohlräume eingebaut. Von den eingangs genannten Kationen wird eigentlich nur das Na^+ -Ion ($r = 0.95 \text{ \AA}$) in allen natürlichen Cordieriten nachgewiesen. Sofern diese nicht auch noch zusätzlich Be^{2+} oder Li^+ enthalten, liegt der mittlere Na-Gehalt natürlicher Cordierite bei ungefähr 0.05 Na p.F.E. (LEAKE 1960, SCHREYER 1965). Dagegen zeigen Be- und Li-haltige Cordierite deutlich höhere Na-Gehalte (SCHREYER et al. 1979, ARMBRUSTER & IROUSCHEK 1983, GORDILLO et al. 1985). Nach MEAGHER (1967), HOCELLA et al. (1979) und ARMBRUSTER (1985) wird das Na^+ -Ion in das Zentrum der 6-er Ringe ($\text{Ch } 1/4$) eingebaut. Dafür kommen verschiedene Einbaumechanismen in Frage:



- 2) $\text{Na}^{(\text{Ch})} + \text{Be}^{(4)} = \text{Al}^{(4)}$ (CERNY & POVONDRA 1966, SCHREYER et al. 1979, POVONDRA et al. 1984)
- 3) $\text{Na}^{(\text{Ch})} + \text{Mg}^{(4)} = \text{Al}^{(4)}$ (WOLFSDORFF 1985 pers. Mitt.)
- 4) $\text{Na}^{(\text{Ch})} + \text{Na}^{(6)} = \text{Mg}^{(6)}$ "-"
- 5) $\text{Na}^{(\text{Ch})} + \text{Si}^{(4)} = \text{Mg}^{(6)} + \text{Al}^{(4)}$ "-"

Für die Natur sind jedoch nur die ersten beiden Substitutionen von Bedeutung. Darüber hinaus führt aber auch die hydrothermale Behandlung synthetischer Mg-Cordierite mit NaOH- und NaCl-Lösungen innerhalb kurzer Zeit (< 2 h Hydratationszeit) zum Einbau von Na in die Strukturkanäle von Cordierit (eigene Untersuchungen 1981, MIRWALD 1983). Bei diesem Einbaumechanismus ist jedoch die Frage, ob und wie der erforderliche Ladungsausgleich innerhalb dieser kurzen Zeit erfolgt, ungeklärt.

Systematische Untersuchungen zum trockenen Na-Einbau in Cordierit mittels der Substitutionen 1, 3, 4, 5 führten bei Na-Gehalten ≥ 0.1 Na p.F.E. stets zu metrisch hexagonalen metastabilen Cordieriten (WOLFSDORFF 1983, WOLFSDORFF 1985 pers. Mitt., diese Untersuchung). Hydrothermalsynthesen von Na-, Be-haltigen Cordieriten (POVONDRA & LANGER 1971) ergaben ebenfalls Δ -Werte von $0^\circ \pm 2^\circ$.

Nach MIRWALD (1983) wird der Gleichgewichtswassergehalt von Cordierit durch hydrothermal eingebautes Natrium nicht beeinflusst. Auf die Wechselwirkung zwischen Na^+ -Ionen und H_2O -Molekülen (H_2O -Typ I und II) und auf den Einfluß des Na (und Be)-Gehalts auf den Distorsionsindex wurde bereits hingewiesen (Kap. 1.1.1 und 1.1.3.1).

Der K-Gehalt natürlicher Cordierite liegt meist deutlich unter dem von Na (LEAKE 1960, LEPEZIN et al. 1976, LEPEZIN & MELENEVSIY 1977)- eine Ausnahme bilden die K-Gehalte der Cordierite der Blauen Kuppe -, und nach SCHREYER (1965) liegt das Verhältnis $\text{Na} / (\text{Na} + \text{K})$ in natürlichen Cordieriten bei ungefähr 0.8. Ebenso wie H_2O und CO_2 wird das große K^+ -Ion ($r = 1.33 \text{ \AA}$) in die Hohlräume der Strukturkanäle eingebaut, jedoch nicht in deren Zentren ((00Z), $Z = 0$), sondern nach KIM et al. (1984) etwas von diesen versetzt in ((00Z), $z = 0.15$). Die Distorsionsindizes natürlicher K-reicher Cordierite sind wie die von Na-, Be-haltigen Cordieriten niedrig (SCHREYER 1965, BLÜMEL 1985, pers. Mitt.).

Experimentelle Untersuchungen zum trockenen K-Einbau in synthetischen Mg-Cordierit wurden von WOLFSDORFF (1983) und WOLFSDORFF & SCHREYER (1984) durchgeführt. Als Einbaumechanismus wurde die Substitution $K^{(Ch)} + Al^{(4)} = Si^{(4)}$ gewählt. Auf diese Weise wurden Cordierite mit bis zu 0.4 K p.F.E. synthetisiert. Sie waren ab 0.1 K p.F.E. stets metrisch hexagonal und metastabil; durch Tempern nahe der Solidustemperatur bei 1280 °C entmischten sie in K-ärmere Cordierite + Leuzit + Spinell. Über den Einfluß von K auf den Gleichgewichtswassergehalt ist noch nichts bekannt. EVANS et al. (1980) untersuchten den Einfluß von K und Cs auf die thermische Expansion von synthetischem Cordierit. Sie beobachteten, daß die ohnehin schon geringe Wärmeausdehnung von Cordierit - in Richtung der c-Achse hat der thermische Ausdehnungskoeffizient ein negatives Vorzeichen (LEE & PENTECOST 1977, HOCELLA et al. 1979), MIRWALD 1982c) - durch den Einbau von K noch geringer wird. Dagegen bewirkt der Einbau von Cs ($r = 1.65 \text{ \AA}$) in die Kanalhöhlräume eine dramatische Änderung des Expansionsverhaltens, insofern, daß sich für $\Delta c/c$ das Vorzeichen ändert und bei allen Temperaturen eine positive Ausdehnung in Richtung c erfolgt.

Über den Li-Gehalt natürlicher Cordierite liegen nur wenige Daten vor (GINSBURG & STAWROW 1961 <0.08 Li p.F.E.>, ARMBRUSTER & IROUSCHEK 1983 <0.01 - 0.1 Li p.F.E.>, GORDILLO et al. 1985 <0.09 Li p.F.E.>).

Experimentelle Untersuchungen zum Li-Einbau von KIRCHNER (1984) und KIRCHNER et al. (1984) ergaben, daß das kleinste der Alkaliionen ($r = 0.6 \text{ \AA}$) sowohl ins Oktaeder - die Li-Aufnahme erfolgt dann über die Substitution $Li^{(6)} + Si^{(4)} = Mg^{(6)} + Al^{(4)}$ bzw. $Na^{(Ch)} + Li^{(6)} = Mg^{(6)}$ - als auch in den Kanal eingebaut werden kann ($Li^{(Ch)} + Li^{(6)} = Mg^{(6)}$). Ferner ergaben sich aus den Hydrothermalversuchen, daß je nach Synthesebedingungen die H_2O -Gehalte Li-haltiger Cordierite im Vergleich zu synthetischem, reinem Mg-Cordierit verdoppelt werden konnten. Auf Grund dieser Beobachtung und der Tatsache, daß im IR-Spektrum die Absorptionsbanden von H_2O Typ I und II auftreten, schlossen KIRCHNER et al. (1984) auf den Einbau von Li innerhalb der Hohlkanäle in die 6-er Ringe.

Der Ca-Gehalt natürlicher Cordierite ist, sofern er überhaupt regelmäßig analysiert wird, sehr gering (< 0.02 Ca p.F.E., LEAKE 1960,

LEPEZIN et al. 1976). Nach GOLDMAN et al. (1977) wird Ca ($r = 0.95 \text{ \AA}$) in die 6-er Ringe eingebaut. Experimentelle Untersuchungen über Ca-haltige Cordierite sind nicht bekannt.

Natürliche Cordierite sind stets Fe-haltig. Die für sie charakteristische blau-violette Färbung und der ausgeprägte Pleochroismus beruhen auf Ladungsübergängen zwischen oktaedrisch koordiniertem Fe^{2+} ($r = 0.76 \text{ \AA}$) und Fe^{3+} ($r = 0.64 \text{ \AA}$), das entweder im Kanal in den 6-er Ringen gebunden (GOLDMAN et al. (1977) oder aber tetraedrisch koordiniert ist (HEDGECK & CHAKRAVARTTY 1966, SMITH & STRENS 1976). Darüber hinaus wiesen DUNCAN & JOHNSON (1974) Fe^{2+} auch in den Strukturkanälen natürlicher Cordierite nach.

Der Einfluß des Mg-Fe Verhältnisses auf den Gleichgewichtswassergehalt ist umstritten. Während WEISBROD (1973) keinen Einfluß beobachten konnte, vermutete WOOD (1973) einen Anstieg des H_2O -Gehalts als Funktion des Fe^{2+} -Gehalts. Jüngste Untersuchungen von BOBERSKI (1986) ergaben, daß unter den Sauerstoffugazitätsbedingungen des Wüstit Eisen Puffers (W/I) diesbezüglich keine eindeutigen Aussagen getroffen werden können.

1.1.4 H_2O -Diffusion in Cordierit

Das Problem der Wasserdiffusion in Cordierit wurde bislang nicht sehr intensiv untersucht. Vorhandene Arbeiten beschränkten sich größtenteils auf das Studium thermogravimetrischer Dehydratationsexperimente. Dabei wurde meist mit natürlichem Cordierit gearbeitet. SUGIURA (1959) war der erste, der die Dehydratation von Cordierit untersuchte. Auf Grund von Temperstudien an natürlichen Cordieriten bei 400 und 950 °C, bei denen jeweils unterschiedlich hohe Mengen an H_2O freigesetzt wurden, schloß SUGIURA (1959), daß H_2O in Cordierit in zwei verschiedenen Spezies vorliegt: Zum einen als leicht an das Cordieritgitter gebundenes molekulares H_2O , zum andern als substitutiv gebundenes OH^- ($4 \text{ OH}^- = \text{SiO}_4^{4-}$). Unter der Annahme, daß die Dehydratation eine Reaktion erster Ordnung ist - von dieser Annahme gehen alle späteren Bearbeiter aus - berechnete SUGIURA für die Freisetzung des stärker gebundenen OH^- eine Aktivierungsenergie von 125 KJ/Mol. Für die

Dehydratation des molekularen H_2O 's wurden 40 KJ/mol berechnet. SCHREYER & YODER (1964) untersuchten die Dehydratation von synthetischem Mg-Cordierit und beobachteten einen ungefähr linearen H_2O -Verlust als Funktion der Temperatur. Sie bestimmten den Beginn der Dehydratation bei ungefähr 170 °C, bei ungefähr 750 °C war synthetischer Mg-Cordierit vollständig dehydratisiert. Die erste systematische Untersuchung zur Dehydratationskinetik von natürlichem Cordierit wurde von LEPEZIN & MELENEVSKIY (1977) durchgeführt. An Hand der ermittelten kinetischen Dehydratationskurven aus thermogravimetrischen Experimenten ergab sich ein Temperaturintervall zwischen 500 und 1300 °C, in dem die Dehydratation unter Atmosphärendruck erfolgte. Für die aus verschiedenen Bereichen metamorpher Fazies stammenden Cordierite berechneten sie folgende Aktivierungsenergien:

Epidot-Amphibolit Fazies	100 - 170 KJ/Mol
Amphibolit Fazies	125 - 210 KJ/Mol
Granulit Fazies	210 - 270 KJ/Mol

Aus den gewonnenen Dehydratationsdaten versuchten LEPEZIN & MELENEVSKIY (1977) den Zeitraum abzuschätzen, der erforderlich ist, um H_2O -haltigen natürlichen Cordierit um 30, 60, 90 % zu dehydratisieren. Die dabei ermittelten Dehydratationszeiten umspannen bei tiefen Temperaturen zwar geologische Zeiträume und ergaben für die Cordierite aus den verschiedenen Faziesbereichen Zeitunterschiede von bis zu 6 Größenordnungen, gleichzeitig zeigte sich aber auch, daß Cordierit bei höheren Temperaturen innerhalb kürzester Zeit vollständig H_2O -frei sein muß. Dies widerspricht jedoch den Beobachtungen an natürlichen Cordieriten, die ja fast alle H_2O -haltig sind. Auf Grund der Abschreck-Experimente an synthetischem Mg-Cordierit von SCHREYER & YODER (1964) schlossen LEPEZIN & MELENEVSKIY (1977), daß der Druck bei der Konservierung des bei hohen PT-Bedingungen eingestellten H_2O -Gehalts eine entscheidende Rolle spielen muß. So vermuteten sie, daß die Abkühlung von natürlichem Cordierit unter um so höherem Druck erfolgen muß, je höher der verbleibende H_2O -Gehalt in Cordierit ist. ZIMMERMANN (1981) ermittelte ähnliche Aktivierungsenergien für die Dehydratation von natürlichem Cordierit wie LEPEZIN & MELENEVSKIY

(1977). Neben Druck und Korngröße vermutete er auch noch einen Einfluß von Verunreinigungen in den Strukturkanälen auf die Kinetik der Dehydratation. Ein solcher Effekt wird von JOHANNES & SCHREYER (1981) beschrieben, die beobachteten, daß der Wassergehalt CO_2 -haltiger Cordierite besser von hohen Temperaturen abschreckbar ist als der in CO_2 -freien Proben. LEPEZIN et al. (1983) berechneten aus den Dehydratationsdaten thermogravimetrischer Untersuchungen Diffusionskoeffizienten für H_2O in natürlichem Cordierit (Korngröße $17 \mu\text{m}$) vom $5.7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei 600°C bis $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei 900°C . KUREPIN (1985) führte in dem System $\text{Mg-Cordierit} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ thermodynamische Berechnungen durch. Auf der Basis der experimentellen Daten zum H_2O - und CO_2 -Gehalt in Cordierit von SCHREYER & YODER (1964), MIRWALD et al. (1979), ARANOVICH et al. (1981) und JOHANNES & SCHREYER (1981) untersuchte er im PT-Bereich bis 10 kbar, $500 - 800^\circ\text{C}$ den Einfluß von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der fluiden Phase auf den H_2O - und CO_2 -Gehalt in Cordierit und deren Mengenverhältnis zueinander. Überträgt man seine Ergebnisse auf die Natur, so bleibt der H_2O - und der CO_2 -Gehalt in Cordierit unverändert, wenn die Abkühlung von cordieritführenden Gesteinen auf einem nahezu isobaren PT-Pfad und bei gleichzeitig niedrigen Fluiddrücken erfolgt.

1.2 Problemstellung

Nahezu alle natürlichen Cordierite enthalten in ihren strukturellen Hohlkanälen molekulares H_2O , und zwar in unterschiedlicher Menge (Abb. 1-7, LEAKE 1960, SCHREYER 1965, LEPEZIN et al. 1976 und v.a.m., siehe besondere Liste im Anhang).

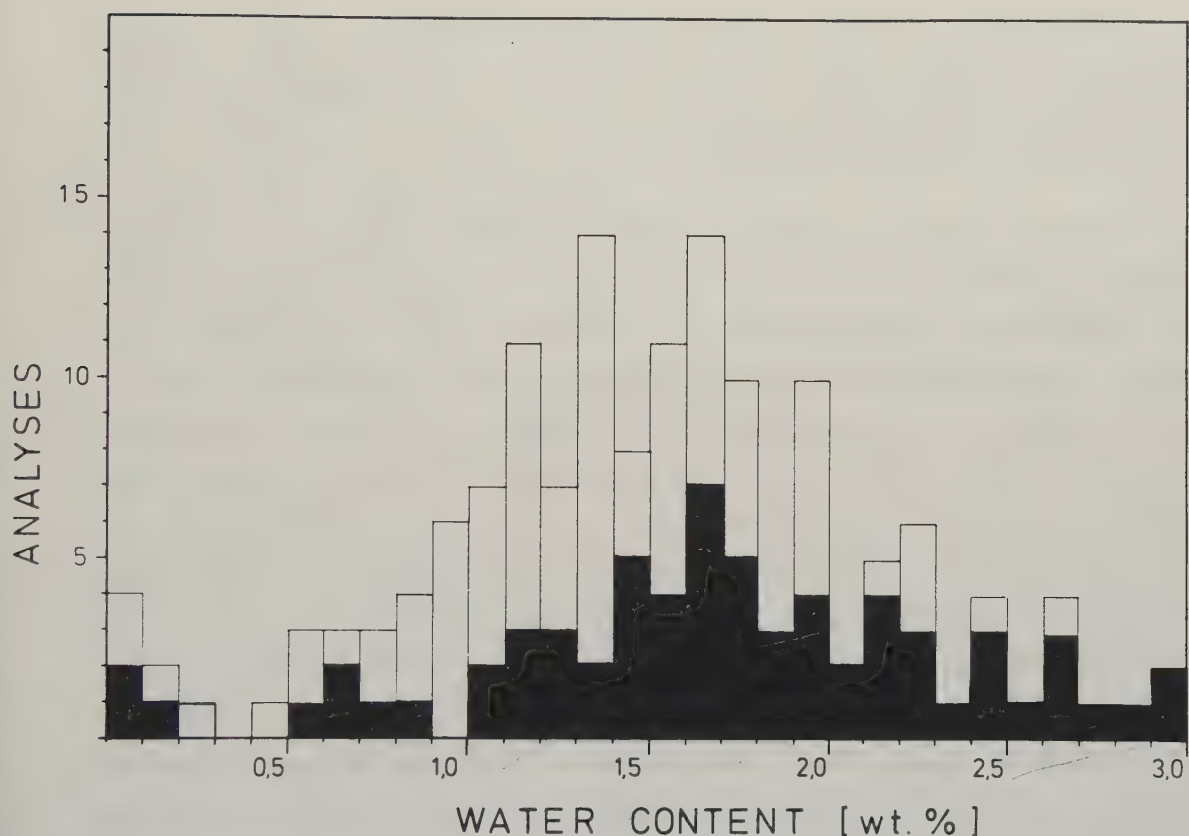


Abb. 1-7) Histogramm der H_2O -Gehalte in natürlichen Cordieriten, das auf den Daten von ungefähr 180 aus der Literatur entnommenen Cordieritanalysen beruht. In der Darstellung wurden nur die H_2O -Gehalte ≤ 3 Gew. % berücksichtigt. Daraus ergibt sich ein mittlerer H_2O -Gehalt in natürlichem Cordierit von ungefähr 1,5 Gew. % (0,5 mol H_2O p.F.E.) Zum Vergleich ist das ursprüngliche Diagramm von SCHREYER (1965, schwarze Säulen) mit eingetragen.

Um den H_2O -Gehalt in natürlichen Cordieriten zu erklären, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

- 1) Der analysierte H_2O -Gehalt entspricht dem bei der Cordieritbildung unter hohen PT-Bedingungen eingestellten ursprünglichen Gleichgewichtswassergehalt, welcher im Verlauf der späteren Druckentlastung und Abkühlung des Gesteins über geologische Zeiträume hinweg nicht mehr verändert wurde.
- 2) Die analysierte H_2O -Menge entspricht nicht mehr dem primären Gleichgewichtswassergehalt, sondern einem bei der allmählichen Abkühlung sekundär eingestellten Wassergehalt.

Die erste Möglichkeit erscheint unwahrscheinlich, da der H_2O -Austausch zwischen Cordierit und Gasphase zumindest mit synthetischem Mg-Cordierit bei hohen PT-Bedingungen so schnell erfolgt, daß der unter solchen Bedingungen equilibrierte Gleichgewichtszustand nicht oder nur schwer fixierbar ist (MEDENBACH et al. 1980). Bei natürlichen Abkühlraten sollte sich daher das Gleichgewicht zwischen Cordierit und Gasphase ständig neu einstellen. Wenn sich die H_2O -Gehalte bei der Druckentlastung und Abkühlung jedoch ständig den neuen PT-Bedingungen anpassen, dann sollten die H_2O -Gehalte von Cordierit an der Erdoberfläche gering sein. Die H_2O -Gehalte natürlicher Cordierite variieren jedoch zwischen 0.5 und 2.7 Gew. % (s. Abb. 1-7) und liegen damit verhältnismäßig hoch. Dies läßt vermuten, daß die Wassergehalte von Cordierit nach seiner Bildung zu irgendeinem Zeitpunkt im Verlauf der Hebung und Abkühlung fixiert worden sind.

Als zusätzliches Problem muß in diesem Zusammenhang natürlich auch noch berücksichtigt werden, unter welchen Bedingungen H_2O -haltiger Cordierit dabei überhaupt über geologische Zeiträume hinweg metastabil erhalten bleiben kann.

Ziel dieser Arbeit war es, im PT-Bereich 0.5-4.0 kbar, 200- 700 °C die Gleichgewichtswassergehalte von Cordierit zu bestimmen und die Kinetik der Hydratation und der Dehydratation experimentell zu untersuchen. Durch Experimente mit synthetischem Mg-Cordierit sollte zunächst die prinzipielle Problematik erfaßt werden. Durch Versuche mit natürlichen

Cordieriten sollte überprüft werden, inwieweit sich die an synthetischen Mg-Cordieriten gewonnenen Erkenntnisse auf natürliche Cordierite übertragen lassen. Schließlich sollte durch Experimente mit unterschiedlich hoch Na- / haltigen synthetischen Mg-Cordieriten der Einfluß von Natrium auf die Gleichgewichtswassergehalte und auf den H_2O -Austausch in Cordierit ermittelt werden. Darüberhinaus sollten die Ursachen für eine eventuell in der Natur vorhandene "kinetische Schwelle" ermittelt werden, unterhalb der - auch über geologische Zeiten hinweg - keine weitere Veränderung, zum einen am H_2O -Gehalt von Cordierit, zum anderen an Cordierit selbst (Abbau), mehr erfolgt. Die Untersuchungen beschränkten sich auf den Druckbereich bis 4.0 kbar, denn diesen mußten sicherlich alle natürlichen Gesteine im Verlauf ihrer Hebung und Abkühlung passieren.

2 Experimentelle Methoden

2.1 Versuchsdurchführung

In Zeitstudien wurde das Hydratations- und das Dehydratationsverhalten von synthetischen und natürlichen Cordieriten experimentell untersucht. Für die Hydrothermalexperimente wurde Cordierit zusammen mit destilliertem H_2O im Verhältnis 5:1 in kleine Goldröhrchen (Durchmesser 2 bzw 4 mm, Wandstärke 0.1 mm) elektrisch eingeschweißt. Durch Gewichtskontrollen vor und nach den Experimenten wurde überprüft, ob die Probenröhrchen während des Versuchs dicht geblieben waren. Nur die Proben, welche dieses Kriterium erfüllten, wurden bei der Auswertung berücksichtigt. Für die Hydratationsexperimente wurde stets H_2O -freier Cordierit als Ausgangsmaterial benutzt. Bei den Experimenten, in denen Cordierit gleichzeitig hydratisiert und "karbonatisiert" werden sollte, wurde wasserfreier Cordierit zusammen mit H_2O und $AgCO_3$ (Silberoxalat als CO_2 -Träger) in die Probenkapseln eingeschweißt. Die Dehydratationsexperimente erfolgten an Cordieriten, die zuvor gezielt auf bestimmte H_2O -Gehalte hydratisiert worden waren. Für einige Experimente wurde H_2O -haltiger Cordierit ohne zusätzliches H_2O in die Probenröhrchen eingeschweißt. Dies führte dazu, daß sich erst im Verlauf des Experiments allmählich ein Gasdruck P_{H_2O} in der Probenkapsel aufbauen konnte, der jedoch geringer als P_{tot} blieb. Einige Dehydratationsexperimente erfolgten in speziellen Autoklaven unter Ar-Druck. Dazu wurde H_2O -haltiger Cordierit ohne zusätzliches Wasser in die Probenröhrchen gefüllt, deren offene Enden jedoch nur zugekniffen wurden, so daß einerseits das bei der Dehydratation freiwerdende H_2O den Probenraum verlassen konnte, andererseits Argon als druckübertragendes Medium in den Probenraum eindrang, wodurch $P_{tot} = P_{Ar} \gg P_{H_2O}$ galt. Darüberhinaus wurden auch Dehydratationsexperimente unter Atmosphärendruck auf der Thermowaage und in einem kleinen Kammerofen durchgeführt. Um in diesem die Temperatur an der Probe möglichst exakt zu ermitteln, wurde ein kalibriertes Thermoelement durch das Sichtloch in der Kammerofentür so in den Ofen geführt, daß die Lötperle des Thermoelements direkt neben den Probenriegeln platziert war. Durch ein Regelthermoelement dicht unterhalb der Proben wurde der Ofen auf konstanter Temperatur gehalten. Die einmal an den Proben eingeregelte Temperatur ($420\text{ }^{\circ}C \pm 10\text{ }^{\circ}$)

wurde über den gesamten Zeitraum, in dem die Experimente durchgeführt wurden, nicht mehr verändert, so daß davon ausgegangen werden kann, daß alle Experimente in diesem Ofen bei gleicher Temperatur ausgeführt worden sind.

2.2 Hochdruckapparaturen

Die Hochdruckexperimente wurden in zwei verschiedenen Hochdruckapparaturen durchgeführt.

2.2.1 Hydrothermal-Hochdruckapparat

Die benutzte Hydrothermal-Hochdruckapparat entspricht der von LUTH & TUTTLE (1963) beschriebenen "cold-seal" -Hydrothermalanlage.

Die Temperaturmessung und -regelung der Autoklaven erfolgt über ein Ni/CrNi-Thermoelement, das in einer Bohrung parallel zum Probenraum in dem Autoklaven angebracht ist. Die Bombe selbst wird so im Ofen platziert, daß der Probenraum im Temperaturplateau der Temperaturverteilung des Ofens liegt.

Mit einer aus drei geeichten Thermoelementen bestehenden Eicheinheit wurde die Temperaturverteilung innerhalb der Autoklaven als Funktion von Druck und Temperatur bestimmt. Dazu wurden die drei Thermoelemente jeweils unterschiedlich weit in den Probenraum geschoben, so daß sich der laterale Temperaturgradient aus der Temperaturdifferenz dieser drei Thermoelemente ergibt. Der radiale Temperaturgradient ergibt sich aus dem Temperaturunterschied zwischen dem in der äußeren Bohrung angebrachten Regelthermoelement und dem mittleren der drei Eichthermoelemente im Probenraum. Die Temperaturunsicherheit beträgt $\pm 5^\circ$.

Die Druckmessung erfolgt über einen Dehnungsmeßstreifen, die Druckunsicherheit beträgt ± 100 bar (MASSONNE 1981).

2.2.2 Rapid-Temperature-Change-Hochdruckapparatur

Die Rapid-Temperature-Change-Hochdruckapparatur (RTC) entspricht einer modifizierten Version der Rapid-Quench-Bomben (WELLMAN 1970), bei der die Ofeneinheit (Ofen und Druckzylinder) um eine horizontale Achse drehbar gelagert ist. Als Druckmedium wird Argon benutzt.

Beim Aufheizvorgang befindet sich die Ofeneinheit in vertikaler Stellung, und die Probe liegt im wassergekühlten kalten Ende des Autoklaven, während der Probenraum am anderen Ende auf die gewünschten PT-Bedingungen aufgeheizt wird. Sind diese erreicht, so wird die Ofeneinheit von der übrigen Druckapparatur getrennt und um 180° gedreht. Dabei fällt die Probe vom kalten Ende in den heißen Probenraum. Anschließend wird die Ofeneinheit für die Zeit des Versuches in eine um $+5^\circ$ von der Horizontalen abweichende endgültige Stellung zurückgedreht - nach CHARLES & VIDALE (1982) ist die Wärmekonvektion bei dieser Neigung am geringsten - und wieder an die Druckapparatur angeschlossen. Der durch das An- und Abklemmen des Autoklaven entstandene Druckverlust ($\ll 100$ bar) kann nun korrigiert werden. Das Abschrecken der Proben erfolgt analog. Der Autoklav wird von der Druckapparatur getrennt und um 90° gedreht, so daß die Probe in den gekühlten Teil fällt. Die Aufheiz- und Abkühlzeit der Proben verkürzt sich bei dieser Apparatur auf wenige Sekunden. Dies war vor allem dann von Bedeutung, wenn Experimente mit kurzer Versuchsdauer (< 2 h) bei "höheren Temperaturen" ($\geq 400^\circ\text{C}$) durchgeführt werden sollten.

Die Temperaturmessung und -regelung erfolgt wie bei der Hydrothermalapparatur, jedoch konnten die Temperaturgradienten für die RTC - Autoklaven nicht ermittelt werden, da eine geeignete Eicheinheit fehlte. Da die Druckzylinder beider Systeme jedoch aus dem gleichen Material bestehen und der radiale Temperaturgradient hauptsächlich von der Wärmeleitfähigkeit des Autoklavenstahls abhängt, wurde für die Temperaturkorrektur der RTC - Bomben ein mittlerer Temperaturgradient der Hydrothermalbomben übernommen. Die Temperaturunsicherheit beträgt $\pm 10^\circ$.

Der Druck wird mit einem Burdon-Rohr-Manometer gemessen, die Druckunsicherheit beträgt ± 100 bar.

2.3 Analytische Bestimmung des H₂O-Gehalts von Cordierit

Die analytische Bestimmung des H₂O-Gehalts von Cordierit erfolgte durch coulometrische Karl-Fischer-Titration. Dazu wurden ungefähr 15 mg gut gemörserte Probe auf einer Mikrowaage in gereinigte und ausgeglühte Pt-Tiegel eingewogen. Im Ofenteil des coulometrischen Titrators (Mitsubishi Moisturemeter, CA-02) wurden die Proben zunächst bei 110 °C getrocknet und dann auf 1200 °C erhitzt. Das dabei freiwerdende H₂O⁺ wird mittels getrocknetem Argon als Trägergas über einen 300 °C heißen CuO Kontakt - hier soll eventuell gebildetes Knallgas zu H₂O rekombiniert werden - in die Titrierzelle überführt, in der sich ein Gemisch aus Methanol-Pyridin-SO₂ (Karl-Fischer-Lösung) und Jodidlösung befindet.

Durch das zugeführte H₂O wird elektrolytisch Jod aus Kaliumjodid produziert. Der dazu erforderliche Strom ist proportional zur eingeleiteten H₂O-Menge. Diese wird digital als µg H₂O angezeigt.

Über die Gleichung

$$\text{H}_2\text{O (Gew. \%)} = (\text{Anzeige (}\mu\text{g)} * 100 * F) / \text{Einwaage (}\mu\text{g)} \quad (2-1)$$

wird der Wassergehalt der Probe berechnet.

F ist ein Korrekturfaktor, der vor jeder Meßserie an einem geochemischen Standard mit bekanntem H₂O-Gehalt (Pyrophyllit, 4.81 % H₂O) bestimmt wird. F variiert im allgemeinen zwischen 1 und 1.05. Der Blindwert ergibt sich aus der H₂O-Analyse der leeren, ausgeglühten Probentiegel. Der Meßfehler beträgt ± 0.1 Gew.% H₂O absolut.

Im Laufe der letzten 10 Jahre ist diese empfindliche Meßapparatur durch bauliche Veränderungen immer weiter verbessert worden. Mittlerweile ist die Apparatur - im Idealzustand - in sich völlig gasdicht abgeschlossen. Um zu verhindern, daß beim Probenwechsel feuchte Raumluft in das Analysegerät dringt, wird beim Öffnen des Ofenteils ein Gegenstrom aus Argon erzeugt. Dadurch kann der Blindwert derzeit auf Werte von 0 - 3 reduziert werden. Als zusätzliche Maßnahme, den Blindwert niedrig zu halten, steht das Analysegerät jetzt in einem Raum, dessen Luftfeuchtigkeit beim Meßbetrieb durch einen Raumentfeuchter so niedrig wie möglich (30-35 % rel. Luftfeuchtigkeit) gehalten wird.

2.4 Bestimmung des mittleren Brechungsindex von Cordierit

Der mittlere Brechungsindex (n_m) von Cordierit wurde an Pulverpräparaten nach der Lambda-Variationsmethode mit einem Phasenkontrastmikroskop (Lichtquelle: 450 W Xenonlampe mit Prismenmonochromator) bestimmt (MEDENBACH et al. 1980). Als Immersionsöle wurden Cargille-Flüssigkeiten mit Brechungsindizes zwischen 1.522 und 1.542 benutzt.

Bei dieser Methode nutzt man die Tatsache aus, daß die Steigung der Dispersionskurven von Flüssigkeiten kleiner ist als die von Festkörpern. Bei ähnlichem Brechungsindex beider Medien schneiden sich ihre Dispersionskurven im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts. Dieser Schnittpunkt kann mit einem Interferenzverlaufsfiler eingestellt werden und ist dann als hell/dunkel-Kontrastwechsel in den Cordieritkristallen sichtbar. Als Einstellungskriterium dient eine Phasenkontrasteinrichtung (PILLER 1952).

Die Schnittpunkte der Dispersionskurven von Cordierit mit denen von drei unterschiedlich stark lichtbrechenden Immersionsölen ($\Delta n = 0.002$) werden in ein Hartmannsches Dispersionsnetz eingetragen und durch eine Gerade verbunden. Die Extrapolation dieser Geraden auf die n_D -Linie (589 nm) ergibt den mittleren Brechungsindex von Cordierit. Der Fehler für (n_m) beträgt ± 0.0005 (MEDENBACH et al. 1980).

Der mittlere Brechungsindex von Cordierit hängt linear vom H_2O -Gehalt ab (SCHREYER & YODER 1964, MEDENBACH et al. 1980). Daher ergibt sich aus der Bestimmung des mittleren Brechungsindex eine schnelle und genaue Methode, den H_2O -Gehalt von Cordierit unabhängig von der Analytik zu ermitteln. Dies ist vor allem dann von Nutzen, wenn Cordierit während des Hydrothermalexperiments in andere H_2O -haltige Phasen partiell abgebaut wurde.

2.5 Bestimmung des CO_2 -Gehalts von Cordierit

Da die coulometrische CO_2 -Bestimmung (HERRMANN & KNAKE 1973) in dieser Arbeit nur eine untergeordnete Rolle spielt, wird sie nur knapp beschrieben.

Die Analysenprobe wird im Sauerstoffstrom auf 1200 °C erhitzt, wobei CO_2 aus den Cordieritkanälen ausgetrieben wird. Das CO_2 wird mit dem

Sauerstoffstrom in eine Titrierzelle transportiert, wo es mit einer Ba(OH)_2 -Lösung von pH 10 - 11 unter Ausfällung von BaCO_3 reagiert. Die dabei verbrauchten OH^- -Ionen werden elektrolytisch aus $\text{Ba(ClO}_4)_2$ neu gebildet. Der dazu erforderliche Strom entspricht der eingeleiteten Menge an CO_2 und wird als Gew. % Kohlenstoff bei 500 mg Einwaage angezeigt. Die Analysentechnik ist bei JOHANNES & SCHREYER (1981) beschrieben, der Analysefehler beträgt $\pm 0.4 \%$ rel.

2.6 Infrarot-Spektroskopie

Qualitative und halbquantitative Informationen über den Kanalinhalt von Cordierit wurden durch IR-absorptionsspektroskopische Untersuchungen an Cordieritpulver gewonnen. Besonderes Interesse galt dabei der Orientierung der H_2O -Moleküle (GOLDMAN et al. 1977, AINES & ROSSMAN 1984) und dem Mengenverhältnis von H_2O Typ I zu Typ II in alkalihaltigen Cordieriten vor und nach bestimmten Experimenten.

Dazu wurden Spektren auf einem Doppelstrahl-Prismengitter-Spektrometer (Perkin Elmer 325) aufgenommen. In diesem Gerät wird der Primärstrahl in zwei Strahlenbündel unterteilt, die abwechselnd Probe und Referenz durchstrahlen. Die beim Durchgang auftretenden Absorptionsunterschiede werden direkt als Funktion der Wellenzahl registriert. Die im Rahmen dieser Untersuchung interessierenden Spektren wurden größtenteils im Wellenzahlbereich von $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$, Übersichtsspektren im Bereich $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Proben wurden mit der Salzpresstechnik hergestellt. Für die Aufnahmen wurden folgende Standardbedingungen gewählt.

Einbettungsmedium	KBr
Konzentration	3 : 450 mg
Spaltprogramm	4.5
Verstärkung	variabel
Federlaufzeit	schnell
Dämpfung	keine
Zeitkonstante	2

2.7 Thermogravimetrische Untersuchungen

Auf der Thermowaage (METTLER DTA-DTG) wurden thermogravimetrische Dehydratationsexperimente an synthetischen Cordieriten unter Atmosphärendruck durchgeführt. Dazu wurden die Probensubstanzen entweder bei konstanter Temperatur bei 420 °C getempert oder aber durch lineare Temperaturerhöhung auf hohe Temperaturen erhitzt. Es wurden folgende Standardbedingungen gewählt:

Einwaage	200 mg
Referenzmaterial	Korund
Ofenatmosphäre	getrocknete Luft
Temperaturbereich	RT - 1000 °C, bzw. 420 °C konst.
Aufheizgeschwindigkeit	10° / min
DTA-Bereich	50 mV
TG-Bereich	0.1 mg
DTA-Bereich	10 mg / min

2.8 Synthese von Mg-Cordierit

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden mehrere Mg-Cordierite trocken aus Gläsern kristallisiert.

2.8.1 Ausgangsmaterialien

Für die Herstellung der Gläser wurden folgende Chemikalien benutzt:

SiO_2	Quarzmehl, Dörentruper Quarzsandstein
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al-Metallband, Merck 1057, daß nach einer Laborvorschrift von SEIFERT & LANGER (1971) zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oxidiert wurde.
MgO	Merck 5866, p.a.
Na_2CO_3	Baker Analysed Reagent 0274

2.8.2 Trockene Synthese von Mg-Cordierit

Es wurden mehrere Mg-Cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) und - gemäß der Substitution $\text{Na}^{(\text{K})} + \text{Al}^{(4)} = \text{Si}^{(4)}$ (WOLFSORFF 1983) - unterschiedlich hoch Na-haltige Mg-Cordierite mit nominalen Na-Gehalten von 0.05, 0.1, 0.3, 0.4, 0.5 Na pro Formeleinheit (p.F.E.) synthetisiert.

Alle Ausgangssubstanzen bis auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurden vor der Einwaage getrocknet; SiO_2 bei 1200 ° und Na_2CO_3 bei 110 °C über Nacht, MgO wurde, um mögliche Alkalien auszutreiben, 48 h bei 1200 °C getempert. Die Menge des von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus der Luft absorbierten Wassers wurde vor der Einwaage coulometrisch bestimmt und dann bei der Einwaage entsprechend berücksichtigt. Für die Glasherstellung wurden jeweils Oxydgemische für 10 g Cordierit vorbereitet. Diese wurden mehrere Stunden unter Aceton im Achatmörser homogenisiert und anschließend bis zur Gewichtskonstanz bei 700, 800, 900 °C je 24 h, bei 1000 °C 100 h getempert (WOLFSORFF 1983). Dadurch sollte restliches Aceton vollständig ausgetrieben werden und - bei den Na-haltigen Mg-Cordieriten - das Alkaliion metastabil an das Silikat gebunden werden, um so den Na-Verlust beim nachfolgenden Aufschmelzen möglichst gering zu halten (SCHAIRER & BOWEN 1956; SEIFERT & LANGER 1971). Die auf diese Weise vorgetemperten Oxidgemische wurden in Pt-Tiegeln in einem Kammerofen (Kantal Ofen, KLS 170 E) bei, je nach Na-Gehalt, 1560 - 1590 °C aufgeschmolzen und anschließend auf Raumtemperatur zu Gläsern abgeschreckt. Die nach dem Aufschmelzen festgestellten Gewichtsverluste bei den Na-haltigen Gläsern wurden durch Zugabe von 1 Gew. % SiO_2 und 10 Gew. % Na_2O (bezogen auf den Gewichtsverlust) ausgeglichen (WOLFSORFF 1983). Das Aufschmelzen der Gläser wurde bis zu deren Homogenität mehrfach wiederholt. Diese wurde mit der Immersionsmethode überprüft. Die homogenen Gläser wurden dann bei 1000 °C drei Tage getempert, wobei sich metastabil Hochcordierit bildet. Die Na-freien Mg-Cordierite und die Cordierite mit 0.05 Na p.F.E. wurden anschließend bei 1400 °C eine Woche getempert, wobei sie sich in stabilen Tiefcordierit umkristallisieren. Die höher Na-haltigen Mg-Cordierite bleiben dagegen auch nach wesentlich längerem Tempern als Hochcordierit metastabil erhalten (WOLFSORFF 1983), entmischen dabei jedoch nahe dem Solidus in Albit + Spinell + Cordierit mit niedrigerem Na-Gehalt (WOLFSORFF 1983). Aus diesem Grund wurden die Cordierite mit Na-Gehalten > 0.05 Na p.F.E. nur bei 1000 °C getempert.

3 Charakterisierung der synthetischen und natürlichen Cordierite

3.1 Herkunft der natürlichen Cordierite

In dieser Untersuchung wurden Experimente mit zwei verschiedenen natürlichen Cordieriten durchgeführt. Zur Unterscheidung werden sie mit "IND" bzw. mit "COBO" gekennzeichnet.

Bei dem Cordierit "IND" handelt es sich um einen in Idar Oberstein gekauften, kleinen, ungefähr 1.5 g schweren, getrommelten Cordieriteinkristall. Angaben zum Fundort des Cordierits sind nicht bekannt.

Der Cordierit "COBO" stammt aus einem granulitischen Gestein aus Kiranur, Distrikt Tiruchchirapalli, Südindien, in welchem Cordierit in der Paragenese Cordierit + Sillimanit $\pm$ Sapphirin vorkommt. Der Cordierit "COBO" entspricht der in der Arbeit von LAL et al. (1984) mit 42/IC gekennzeichneten Probe.

3.2 Mikrosondenanalyse

Der Chemismus der synthetischen und natürlichen Cordierite wurde mit der Mikrosonde (Camebax, Cameca, Courbevoire, Frankreich) bestimmt. Es wurde mit 15 kV Anregungsspannung im Rasterbetrieb gearbeitet. Die Messdaten wurden mit dem Programm "MISO" (Programmbibliothek Inst. für Mineralogie) korrigiert. Folgende Mineralphasen wurden als Standards benutzt:

Jadeit	$\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	für	Na
Magnetit	Fe_3O_4	für	Fe
Pyrop	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	für	Al, Si, Mg
Spessartin	$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	für	Mn
K-Feldspat	KAlSi_3O_8	für	K

Auf der Basis von 18 Sauerstoffatomen p.F.E. wurden die folgenden Cordieritzusammensetzungen bestimmt (Tabelle 3.1).

Tab. 3.1 Mikrosondenanalysen der benutzten synthetischen und natürlichen Cordierite.
Angaben als Kationen p.F.E., berechnet auf 18 O-Atome

Mikrosondenanalysen der synthetischen Na-freien Mg-Cordierite

	CL 1	CL 2	CL 3	CL 4
Si	5.06	4.98	4.93	4.96
Al	<u>3.91</u>	<u>4.01</u>	<u>4.06</u>	<u>4.03</u>
	8.97	8.99	8.99	8.99
Mg	2.01	2.02	2.04	2.03
Na	0.01	0.01	0.01	0.01

Mikrosondenanalysen der synthetischen Na-haltigen Mg-Cordierite

Na p.F.E. (nominal)	0.05	0.05	0.1	0.3	0.4	0.5
Si	4.89	4.90	4.96	4.66	4.52	4.46
Al	<u>4.10</u>	<u>4.10</u>	<u>4.01</u>	<u>4.35</u>	<u>4.48</u>	<u>4.53</u>
	8.99	9.00	8.97	9.01	9.00	8.99
Mg	2.05	2.03	2.00	1.99	2.03	2.03
Na	0.05	0.04	0.11	0.31	0.44	0.53

Mikrosondenanalysen der natürlichen Cordierite "IND" und "COBO"
+ bei 1200 °C im Argonstrom ausgeglüht
° frischer, unbehandelter natürlicher Cordierit

	IND+	COBO°
Si	5.01	4.93
Al	<u>3.95</u>	<u>4.02</u>
	8.96	8.95
Fe	0.10	0.15
Mg	1.94	1.92
Mn	<u>n.d.</u>	<u>0.00</u>
	2.04	2.07
Na	0.04	0.07
K	0.00	0.00

+ 1.39 Gew.% H₂O
+ 0.7 Gew.% CO₂

3.3 Röntgenanalyse

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden an einem Phillips Pulverdiffraktometer mit Cu-K α Strahlung durchgeführt. Für die Übersichts- und Gitterkonstantenaufnahmen wurden folgende Geräteeinstellungen gewählt:

	Übersichtsaufnahme	Gitterkonstantenaufnahme
Generatorleistung	45 kV , 25 mA	45 kV , 25 mA
Winkelbereich	5-50° 2 θ	35-80° 2 θ
Winkelgeschwindigkeit	1°/min	0.25°/min
Zeitkonstante	4	2
Zählbereich	400 cps	variabel
Papiervorschub	60 cm/min	30 cm/min

Bei den Gitterkonstantenaufnahmen wurde Si (National Bureau of Standards, 1974; Standard Reference Material SRM 640, $a_0 = 5.43088 \text{ \AA}$) als interner Standard den Proben hinzugegeben. Die Indizierung der Röntgenlinien erfolgte nach BORG & SMITH (1969), ihre Lage wurde ausschließlich an der Peakspitze (WRIGHT & STEWART 1968) abgelesen. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden ungefähr 30 eindeutig indizierte Reflexe in das Rechenprogramm "INDLSQ" (APPLEMAN & EVANS 1973) eingegeben. Das Programm liefert die verfeinerten Gitterkonstanten a_0 , b_0 , c_0 . Das Zellvolumen V_0 ergibt sich aus der Multiplikation der Gitterkonstanten. Der Distorsionsindex Δ wurde mit den verfeinerten d-Werten der Reflexe (511), (421) und (131) berechnet. In der nachfolgenden Tabelle (3.2) sind die Gitterparameter der als Ausgangsmaterial benutzten synthetischen und natürlichen Cordierite zusammengefaßt. Die Zellparameter der hexagonalen Cordierite sind in Abbildung 3-1 als Funktion des Na-Gehalts p.F.E. dargestellt.

Tab. 3.2: Gitterkonstanten, Zellvolumina und Distorsionsindizes der benutzten H₂O-freien synthetischen und natürlichen Cordierite.

Gitterkonstanten der synthetischen Na-freien Mg-Cordierite

	CL 1	CL 2	CL 3	CL 4
a _o (Å)	17.059(2)	17.063(1)	17.068(1)	17.061(2)
b _o (Å)	9.722(2)	9.723(1)	9.719(1)	9.718(1)
c _o (Å)	9.343(1)	9.343(1)	9.343(1)	9.349(1)
V _o (Å ³)	1549.6(3)	1550.(1)	1549.9(1)	1548.4(2)
△ (°2θ)	0.24	0.25	0.26	0.25

Gitterkonstanten der synthetischen Na-haltigen orthorhombischen Mg-Cordierite mit nominal 0.05 Na p.F.E.

	0.04 Na p. F. E.	0.05 Na p. F. E.
a _o (Å)	17.052(4)	17.056(1)
b _o (Å)	9.722(4)	9.7260(8)
c _o (Å)	9.343(5)	9.3448(9)
V _o (Å ³)	1549.0(5)	1550.1(1)
△ (°2θ)	0.22	0.24

Gitterkonstanten der natürlichen Cordierite

	IND ⁺	IND ^o	COBO ^o	COBO ⁺
a _o (Å)	17.074(3)	17.068(1)	17.0649(8)	17.079(1)
b _o (Å)	9.720(1)	9.7230(8)	9.7281(3)	9.7214(9)
c _o (Å)	9.342(1)	9.3505(1)	9.3493(8)	9.3444(7)
V _o (Å ³)	1550.7(3)	1551.1(1)	1552.0(8)	1551.5(1)
△ (°2θ)	0.26	0.25	0.24	0.27

+: bei 1200 °C in Argonatmosphäre ausgeglüht

o: frischer unbehandelter Cordierit

Gitterkonstanten der hexagonalen Na-freien bzw. Na-haltigen Mg-Cordierite

	a _o	c _o	V _o
CL 3 (Na-frei)	9.762(3)	9.355(2)	771.6(3)

Na-haltiger Mg-Cordierit

Na-Gehalt (Na p.F.E.)

0.04	9.764(2)	9.359(1)	772.4(1)
0.05	9.765(1)	9.353(1)	772.4(2)
0.1	9.7728(7)	9.3611(9)	774.2(1)
0.31	9.7853(4)	9.3821(7)	777.9(7)
0.44	9.7850(6)	9.3925(1)	778.8(1)
0.53	9.7891(3)	9.4081(6)	780.7(6)

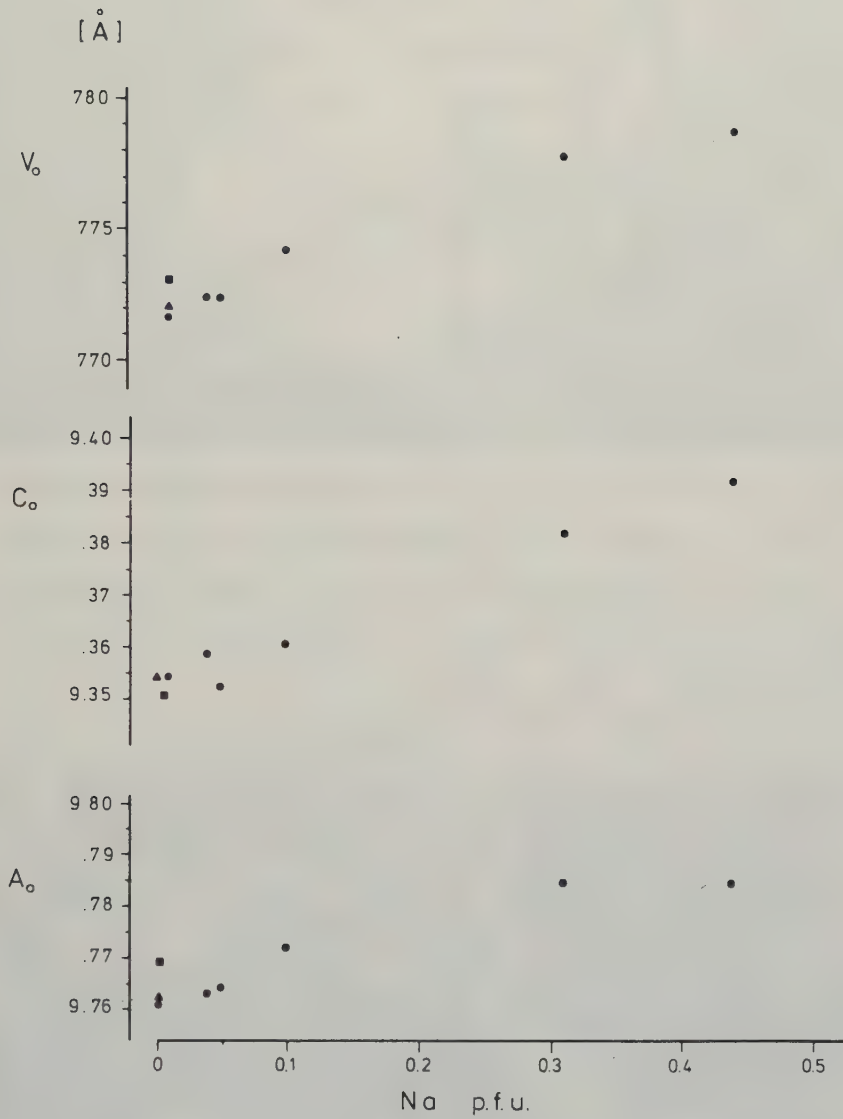


Abb. 3-1) Die Gitterkonstanten von hexagonalen H_2O -freien Mg-Cordieriten als Funktion des Na-Gehalts p.F.E. .

Symbole: (●) - diese Arbeit

(▲) - WOLFSBORFF (1983)

(■) - SCHREYER & SCHAIRER (1961)

3.4 Mikroskopische Analyse

Die mikroskopische Phasenanalyse der trocken synthetisierten Na-freien (CL 1 - CL 4) und Na-haltigen Mg-Cordierite ergab jeweils nahezu einphasige, optisch klare Syntheseprodukte. Unter gekreuzten Polarisatoren löschen die Kristalle undulös aus. In fast allen Präparaten wurden sehr geringe Mengen ($\ll 1$ Vol. %) an hochlichtbrechenden, ungefähr $1\mu\text{m}$ kleinen, prismatischen Kristallen gefunden. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Mullit. In dem Mg-Cordierit CL 4 wurden darüberhinaus noch in manchen Körnern schlauchartige, $1\mu\text{m}$ durchmessende Hohlräume beobachtet (Abb. 3-2 a). Fokussiert man durch solche Cordieritkörner hindurch, so erkennt man, daß diese Hohl-schläuche durch das gesamte Korn verlaufen. Daß es sich dabei nicht etwa doch um kristalline Einschlüsse handelt, ergibt sich aus Untersuchungen unter dem Rasterelektronenmikroskop. Bei hoher Vergrößerung sind die Ausstichpunkte der Hohlschläuche an der Kornoberfläche deutlich als Hohlräume zu erkennen (Abb. 3-2 b).

Der natürliche Cordierit "IND" ist von Edelsteinqualität, d.h. er ist frei von Einschlüssen.

In dem natürlichen Cordierit "COBO" wurden Verwachsungen von Cordierit mit Sillimanit (als einzige Verunreinigung) beobachtet. Der Anteil dieser Fremdphase wird auf unter 5 Vol. % geschätzt.

In der Tabelle 3.3 sind die im Phasenkontrastmikroskop bestimmten mittleren Brechungsindizes der H_2O -freien synthetischen und natürlichen Cordierite zusammengefaßt.

Tab. 3.3: Mittlere Brechungsindizes (n_{mo}) der benutzten H_2O -freien synthetischen und natürlichen Cordierite

synthetische Na-freie Mg-Cordierite

	CL 1	CL 2	CL 3	CL 3
n_{mo} :	1.5224	1.5238	1.5240	1.5237

synthetische Na-haltige Mg-Cordierite.

Na p.F.E.	0.04	0.05	0.31	0.44	0.53
n_{mo} :	1.5248	1.5247	1.5321	1.5325	1.5328

natürliche Cordierite

	"IND"	"COBO"
n_{mo} :	1.5255	1.5260

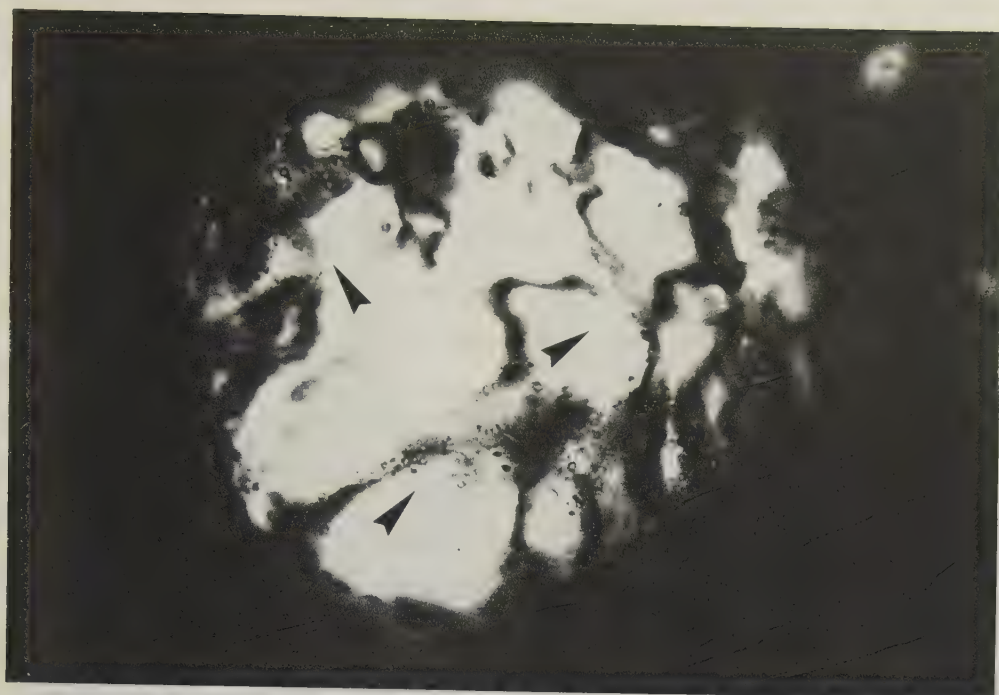


Abb. 3-2 a) Großes Kornaggregat von synthetischem Mg-Cordierit CL 4 mit den Austrittspunkten der Hohlschläuche (s. Pfeile).
Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren
Maßstab: untere Bildkante 150 μm

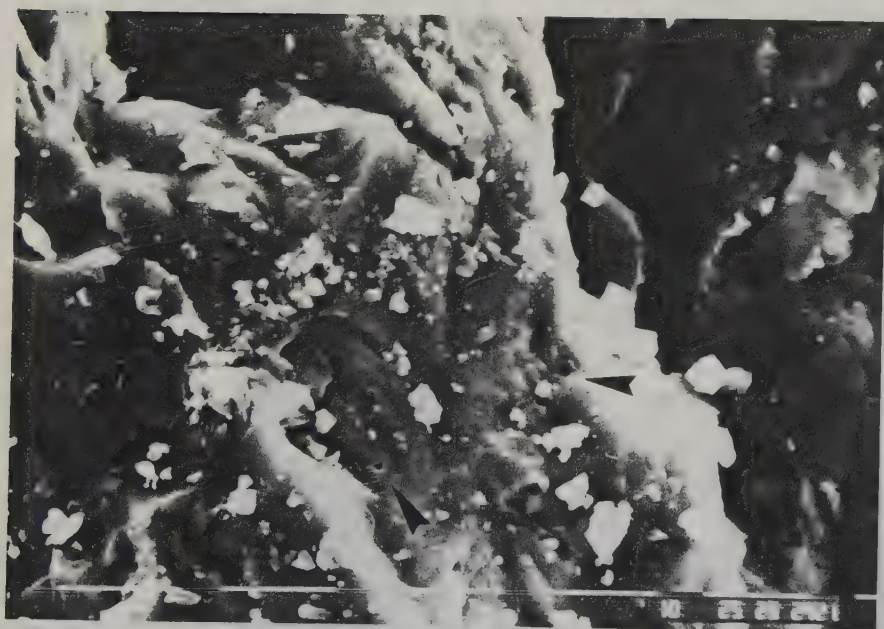


Abb. 3-2 b) Großes Kornaggregat von synthetischem Mg-Cordierit CL 4 unter dem Rasterelektronenmikroskop. Die Ausstichpunkte der Hohlschläuche sind deutlich zu erkennen (s. Pfeile).
Maßstab: ein weißer Strich = 10 μm

3.5 Korngrößenanalyse

Die synthetischen und natürlichen Cordierite wurden im Achatmörser fein aufgemörsert. Anschließend wurde die mittlere Korngröße der verschiedenen Cordierite im Polarisationsmikroskop unter gekreuzten Nicols bestimmt. Für die synthetischen Cordierite liegt diese zwischen 20 und 25 μm . Die Korngrößenverteilung entspricht einer Gaußschen Normalverteilung. Bei diesen "Körnern" handelt es sich jedoch nicht um Einkristalle, sondern um Kornaggregate von submikroskopisch kleinen, miteinander verwachsenen Cordieritkristalliten. Untersuchungen unter dem Rasterelektronenmikroskop führten nicht zu einer besseren Korngrößenaufklärung. Erst unter dem Transelektronenmikroskop konnte festgestellt werden, daß die einzelnen Cordieritindividuen im Mittel $\leq 1 \mu\text{m}$ sind. Diese sind z.T. orientiert und lamellar über Kleinwinkelkorngrenzen (Abb. 3-3 a, b) aber auch regellos (Abb. 3-3c) miteinander zu den ungefähr 20 μm großen Kornaggregaten verwachsen. Die natürlichen Cordierite wurden nach dem Mörsern im Ultraschallsieb unter Wasser gesiebt. Der Cordierit "IND" wurde dabei in zwei verschiedene Korngrößenfraktionen getrennt. Die feinkörnige Fraktion bestand aus Kristallen $< 40 \mu\text{m}$, bei einer mittleren Kristallgröße von 20 μm , die gröbere Fraktion bestand aus 54-85 μm Kristallen. Vom Cordierit "COB0" wurde eine Fraktion $< 40 \mu\text{m}$ und eine gröbere Fraktion mit Kristallen $\leq 500 \mu\text{m}$ hergestellt



Abb. 3-3 a)

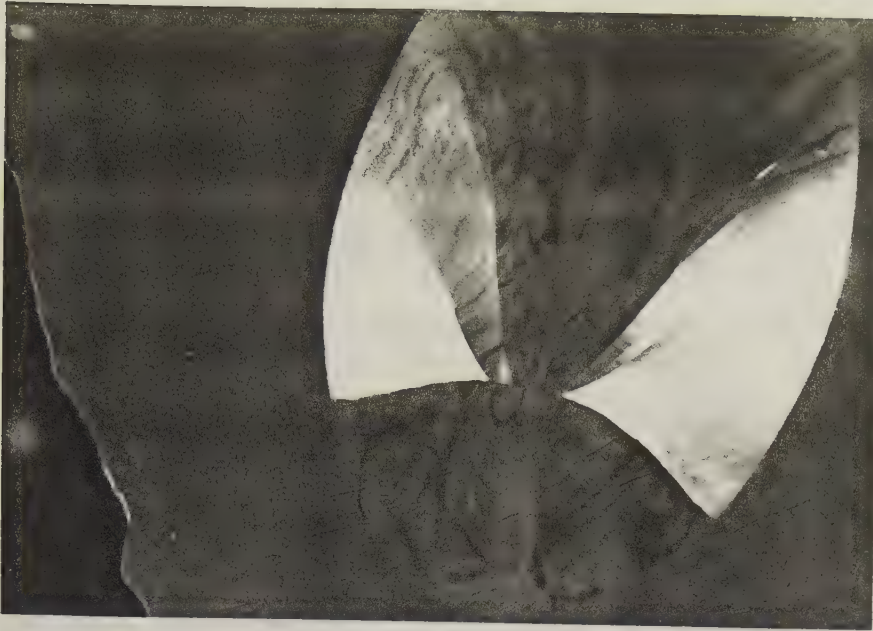


Abb. 3-3 b)



Abb. 3-3 c)

Abb. 3-3) Transelektronenmikroskopische Aufnahmen von synthetischem Mg-Cordierit.

a) Hellfelddaufnahme von Cordierit CL 2. Lamellare Verwachsungen von Cordieritindividuen. Die Korngrenzen sind an dem gestörten Verlauf der Biegekonturen zu erkennen.

Maßstab: 1 cm = 0.5 μm

b) wie a), Dunkelfelddaufnahme. Maßstab: 1 cm = 1 μm

c) Kornaggregat von Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. bestehend aus mindestens 6 Kristallindividuen

Dunkelfelddaufnahme

Maßstab: 1 cm = 0.3 μm

4 Ergebnisse der Versuche mit verschiedenen Cordieriten

4.1 Synthetischer Na-freier Mg-Cordierit

4.1.1 Abhängigkeit des mittleren Brechungsindex vom H₂O-Gehalt

Für drei synthetische Mg-Cordierite (CL 1, CL 2, CL 3) wurde die Korrelation zwischen dem mittleren Brechungsindex (n_m) und dem H₂O-Gehalt ermittelt. Dazu wurde Cordierit unter verschiedenen PT-Bedingungen des Stabilitätsfelds von Mg-Cordierit auf unterschiedlich hohe Gleichgewichtswassergehalte hydratisiert. Aus den resultierenden Datenpaaren (n_m und coulometrisch bestimmter H₂O-Gehalt) wurden mit dem Rechenprogramm "Polyan" (Programmbibliothek, Inst. für Mineralogie) die jeweiligen Ausgleichsgeraden der Form $y = mx + b$ berechnet. Die Datenpaare sind im Anhang in Tabelle A-1 zusammengefaßt und in den Abbildungen 4-1_{a-c} dargestellt. Es ergaben sich folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{für CL 1} \quad \text{H}_2\text{O (Gew. \%)} &= 122.549 * n_m - 186.569 & (4-1) \\ \text{Korr. Koef.} &= 0.965 \\ \text{Stand. Abw.} &= \pm 0.12 \text{ Gew. \%} \\ &(\text{JOCHUM 1983}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{für CL 2} \quad \text{H}_2\text{O (Gew. \%)} &= 107.377 * n_m - 163.621 & (4-2) \\ \text{Korr. Koef.} &= 0.984 \\ \text{Stand. Abw.} &= \pm 0.10 \text{ Gew. \%} \\ &(\text{JOCHUM 1983}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{für CL 3} \quad \text{H}_2\text{O (Gew. \%)} &= 120.120 * n_m - 183.063 & (4-3) \\ \text{Korr. Koef.} &= 0.978 \\ \text{Stand. Abw.} &= \pm 0.11 \text{ Gew. \%} \end{aligned}$$

Diese nur wenig voneinander abweichenden Geradengleichungen können nach MEDENBACH et al. (1980) zu einer für die Beziehung zwischen (n_m) und dem H₂O-Gehalt von Mg-Cordierit allgemein gültigen Korrelation kombiniert werden (s. Kap. 5.1), nämlich zu:

$$H_2O \text{ (Gew. \%)} = (n_m - n_{mo}) / 0.0089 \quad (4-4)$$

n_{mo} Brechungsindex von trockenem Cordierit

Mit dieser Gleichung (4-4) wurden alle Wassergehalte von reinem Mg-Cordierit aus den Brechungsindizes berechnet.

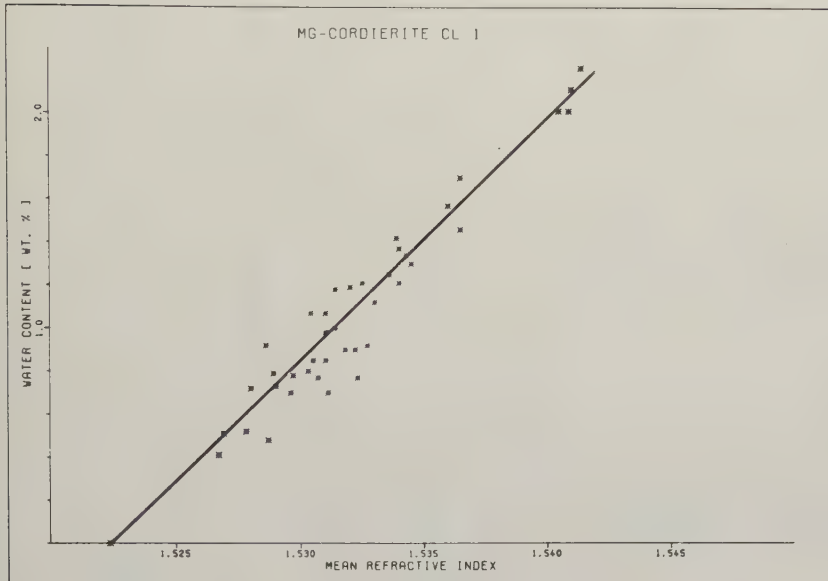


Abb. 4-1 a

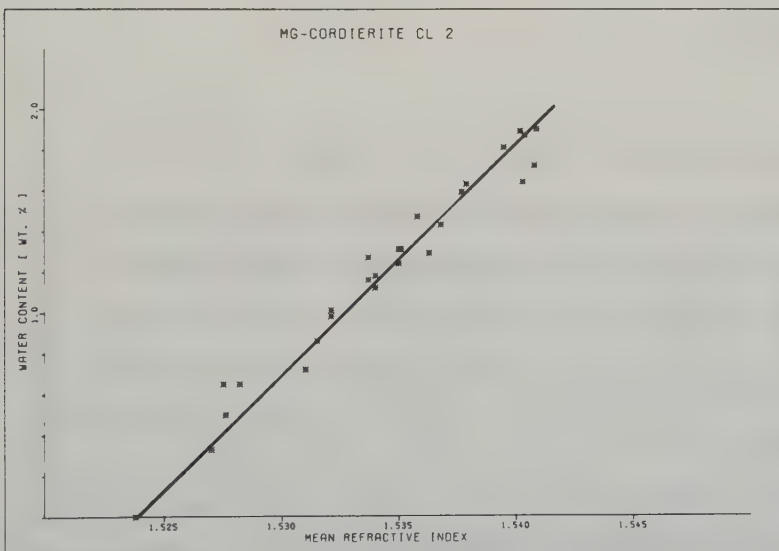


Abb. 4-1 b

Abb. 4-1 a,b) Korrelation zwischen dem mittleren Brechungsindex und dem H_2O -Gehalt von synthetischen Mg-Cordieriten. Die eingezeichneten Geraden ergeben sich aus Gleichung 4-4.

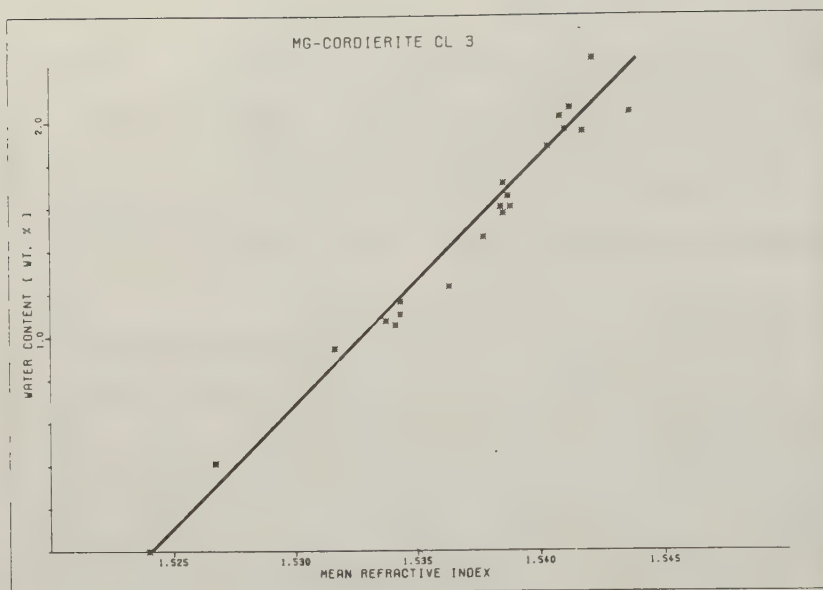


Abb. 4-1 c

Abb. 4-1 c) Korrelation zwischen dem mittleren Brechungsindex und dem H_2O -Gehalt von synthetischen Mg-Cordieriten. Die eingezeichneten Geraden ergeben sich aus Gleichung 4-4.

4.1.2 Gleichgewichtswassergehalte

Im $P_{(H_2O)}$ -Bereich 0.5 - 4.0 kbar, 200 - 700 °C wurden Gleichgewichtswassergehalte von synthetischem Mg-Cordierit bestimmt (s. Tab. A-2 im Anhang). Diese sind bei den verschiedenen PT-Bedingungen in Abbildung 4-2 als mittlere Gleichgewichtsdaten angegeben. Dabei wurden die stabilen Gleichgewichtswassergehalte, diese stellen sich innerhalb des Stabilitätsfeldes von Mg-Cordierit ein, aus den analytisch und optisch bestimmten Gleichgewichtsdaten gemittelt. Die Gleichgewichtswassergehalte, die unter PT-Bedingungen außerhalb des Stabilitätsfeldes von Mg-Cordierit equilibrieren (metastabile Gleichgewichtswassergehalte), beruhen dagegen meist nur auf optisch bestimmten Werten, da Cordierit bei niedrigen PT-Bedingungen schon innerhalb weniger Stunden weitgehend in andere, höher H_2O -haltige Phasen (metastabiler Abbau von Cordierit in Montmorillonit $\pm$ Chlorit, s. Kap. 4.1.4) abbaut.

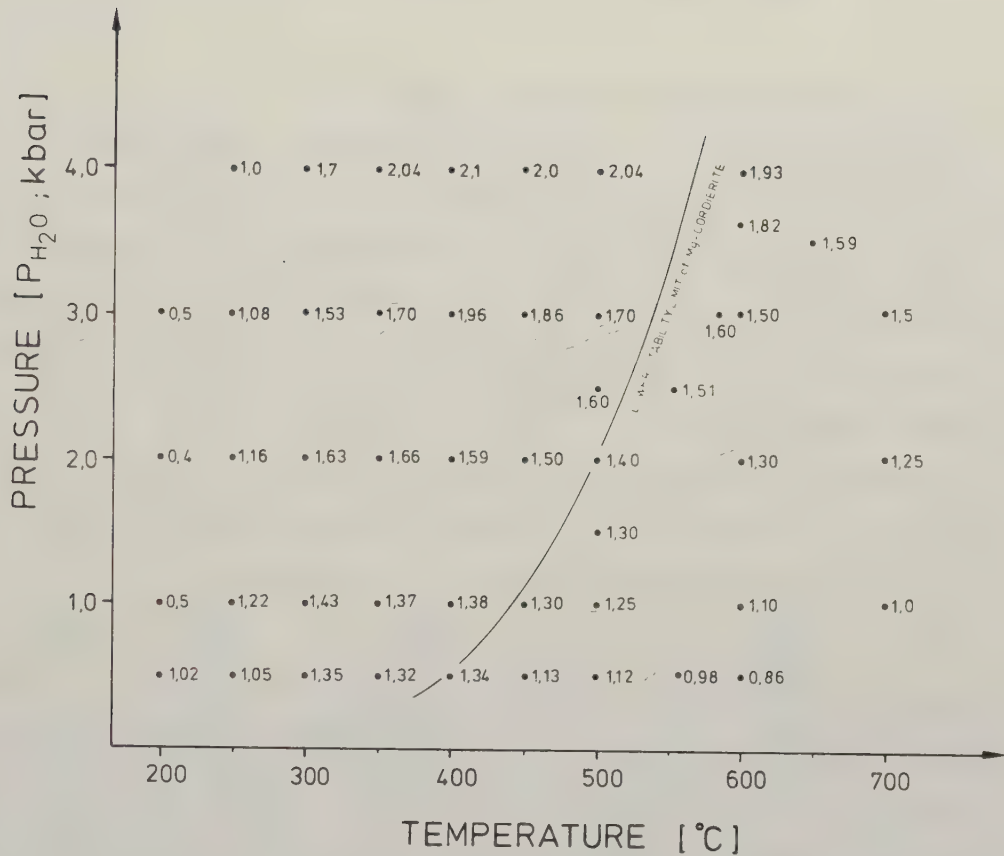


Abb. 4-2) Stabile und metastabile Gleichgewichtswassergehalte von synthetischem Mg-Cordierit im P_{H_2O} - T -Diagramm. Die durchgezogene Linie entspricht der unteren thermischen Stabilität von Mg-Cordierit.

4.1.3 Hydratations- und Dehydratationskinetik von Na-freiem Mg-Cordierit

4.1.3.1 Hydratation

Die Hydratationsexperimente wurden mit mehreren synthetischen Mg-Cordieriten (CL 1 - CL 4) durchgeführt. Daher erschien es zunächst wichtig zu prüfen, ob und inwieweit sich die einzelnen synthetischen Mg-Cordierite in ihrem Hydratationsverhalten unterscheiden. Zu diesem Zweck wurden bei verschiedenen PTt Bedingungen innerhalb und außerhalb des Stabilitätsfelds von Mg-Cordierit vergleichende Versuche mit den Cordieriten CL 1 - 4 durchgeführt. Dabei wurden bis zu 3 Proben in einer Bombe gleichzeitig hydratisiert. Die bei den verschiedenen PTt Bedingungen bestimmten H_2O -Gehalte stimmen gut miteinander überein. Dies betrifft sowohl die coulometrisch bestimmten H_2O -Gehalte als auch die optisch ermittelten (s. Tab. A-3 im Anhang).

In dem $P_{(H_2O)}$ -T-Bereich 0.5 - 4.0 kbar, 200 - 500 °C wurde die Kinetik der Hydratation von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit in Zeitstudien untersucht. Zwischen der Wasseraufnahme und der Hydratationszeit besteht ein exponentieller Zusammenhang (JOCHUM 1983). Dieser kann graphisch in der Form $y = a * \log t + b$ dargestellt werden (Abb. 4-3 bis 4-6). Das Gleichgewicht zwischen wässriger Gasphase und Cordierit stellt sich um so schneller ein, je höher der Druck und die Temperatur während der Equilibrierung sind. Zum Beispiel wird der metastabile Gleichgewichtswassergehalt bei 0.5 kbar/200 °C (1.02 Gew. %) nach circa 300 h erreicht, bei höheren PT-Bedingungen, z.B. bei 4.0 kbar/500 °C (2.04 Gew. %) innerhalb weniger Minuten. Dabei spielt die Höhe des jeweiligen Gleichgewichtswassergehalts keine Rolle. Hoher Druck bei gleichzeitig niedrigen Temperaturen wirkt sich dagegen so stark reaktionshemmend aus, daß bereits vor dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes partieller Abbau von Cordierit erfolgt. Für die einzelnen PT-Bedingungen sind die Hydratationsdaten im Anhang in der Tabelle A-4 zusammengefaßt. In Tabelle 4.1 sind die Korrelations- und linearen Regressionskoeffizienten, die sich aus den Daten der diversen P-T Hydratationen entsprechend der Gleichung $y = a * \log t + b$ ergeben, zusammengestellt. Eine systematische Abhängigkeit der einzelnen Werte ist nicht zu erkennen.

Tab. 4.1 Zusammenfassung der Korrelations- und der linearen Regressionskoeffizienten für die Gleichung $y = a * \log t + b$ für die verschiedenen Hydratationsbedingungen. n = Anzahl der Datenpaare.

P (kbar)	T (°C)	Korrel- koeff.	a	b	n	Abbildung
0.5	200	0.958	0.367	0.068	22	4-3a
	250	0.862	0.364	0.347	21	4-3b
	300	0.919	0.778	0.041	7	4-3c
	350	0.768	0.612	0.660	17	4-3d
	400	0.801	0.351	1.030	15	4-3e
1.0	200	keine sinnvollen Angaben möglich				4-4a
	250	0.858	0.969	-0.071	8	4-4b
	300	0.793	0.629	0.565	10	4-4c
	350	0.804	0.443	0.878	12	4-4d
	400	0.805	0.531	1.160	18	4-4e
2.0	200	keine sinnvollen Angaben möglich				4-5a
	250	0.712	0.608	0.430	10	4-5b
	300	0.938	1.047	0.442	8	4-5c
	350	0.888	0.585	1.053	10	4-5d
	400	0.776	0.664	1.070	20	4-5e
3.0	400	keine sinnvollen Angaben möglich				4-6

Abb. 4-3 a

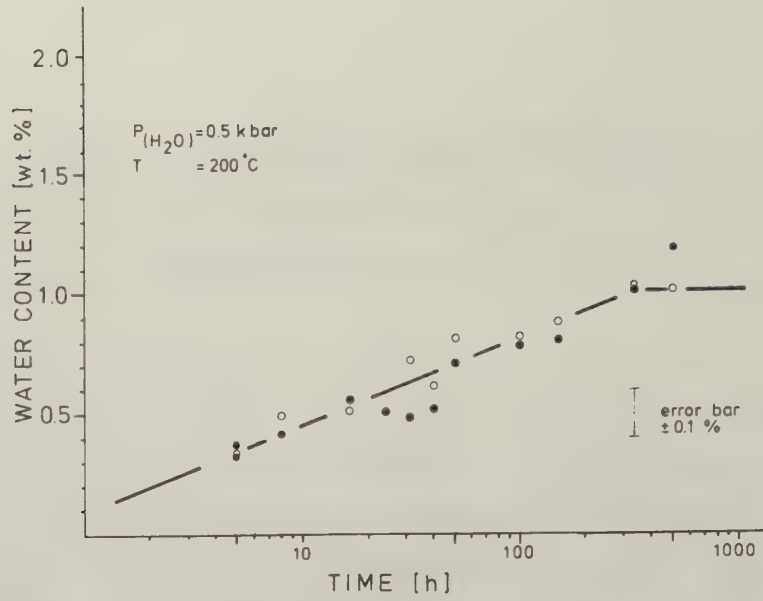


Abb. 4-3 b

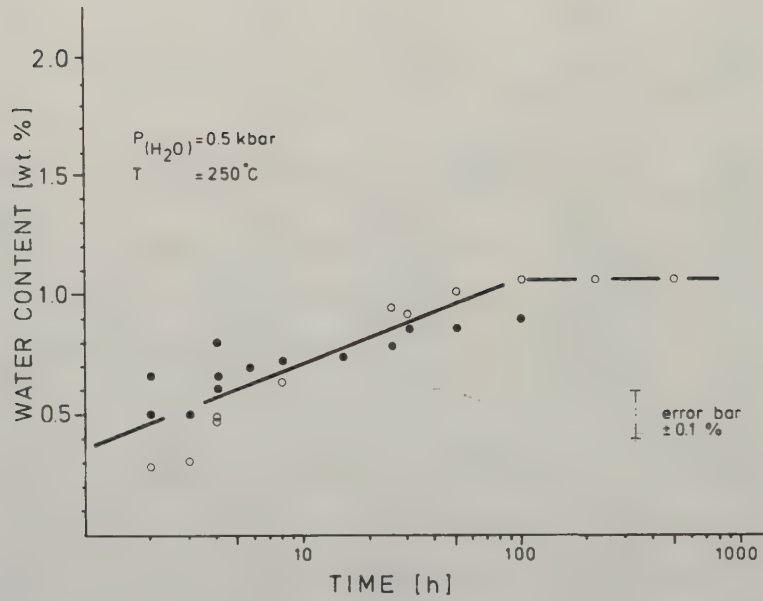
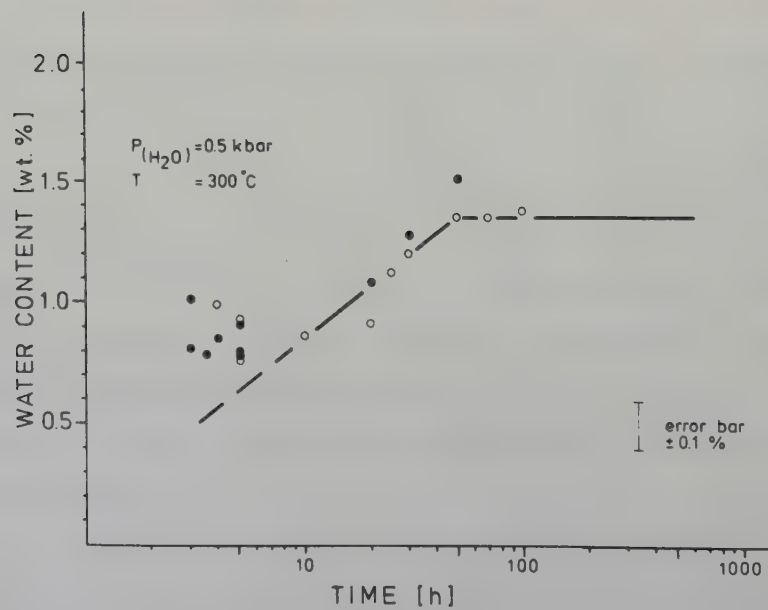


Abb. 4-3 c



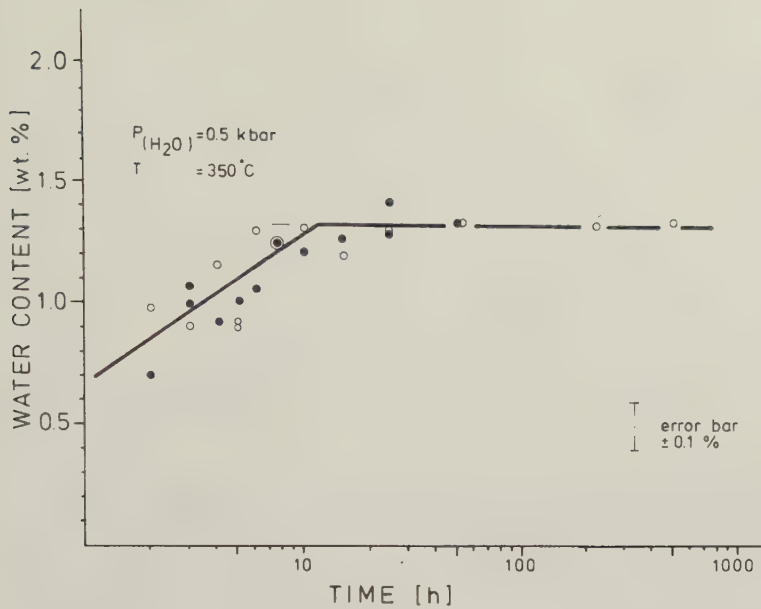


Abb. 4-3 d

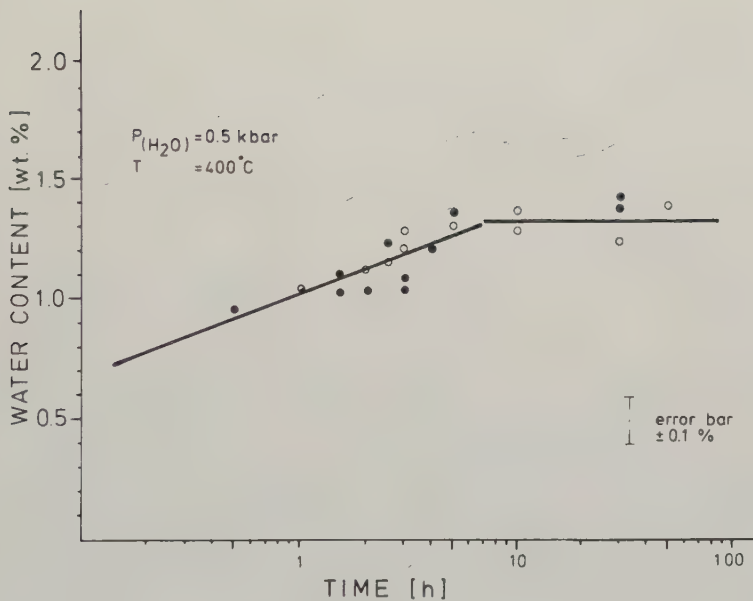


Abb. 4-3 e

Abb. 4-3 bis 4-6) Darstellung des Hydratationsverlaufs in synthetischem Mg-Cordierit als Funktion der Zeit ($\log t$) in isobaren Schnitten bei 0.5, 1.0, 2.0 kbar; 200 - 400 °C und 3.0 kbar/400°C. ●: coulometrisch bestimmter H_2O -Gehalt, o: optisch ermittelter H_2O -Gehalt. Der Analysefehler beträgt $\pm 0.1 \text{ Gew. \%}$. Die horizontalen Linien entsprechen den jeweiligen Gleichgewichtswassergehalten.

Abb. 4-5 a

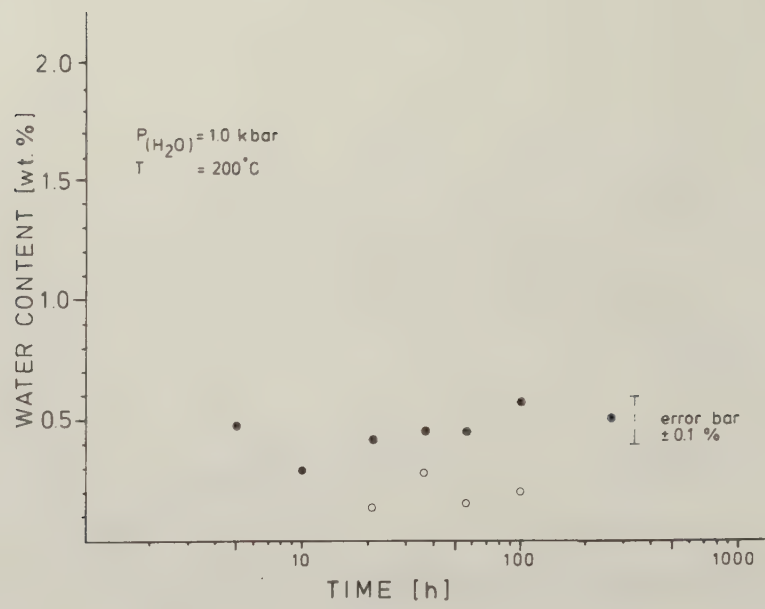


Abb. 4-5 b

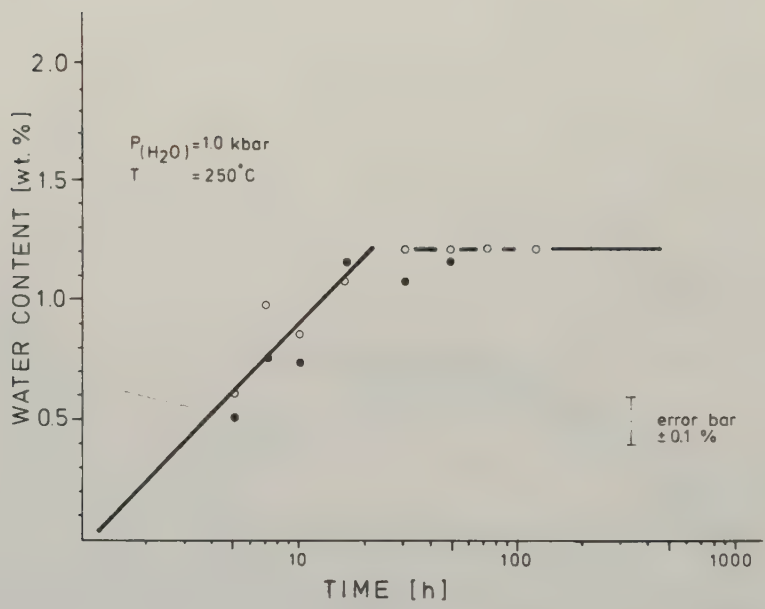
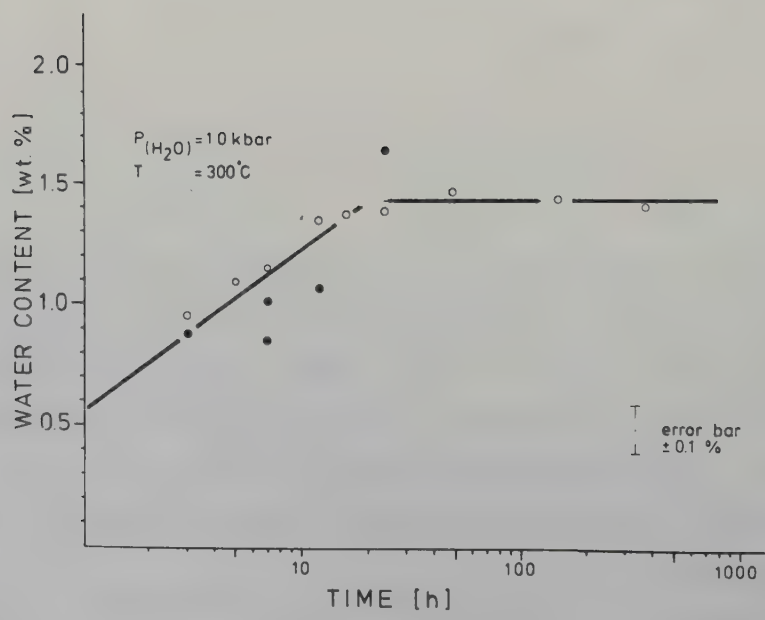


Abb. 4-5 c



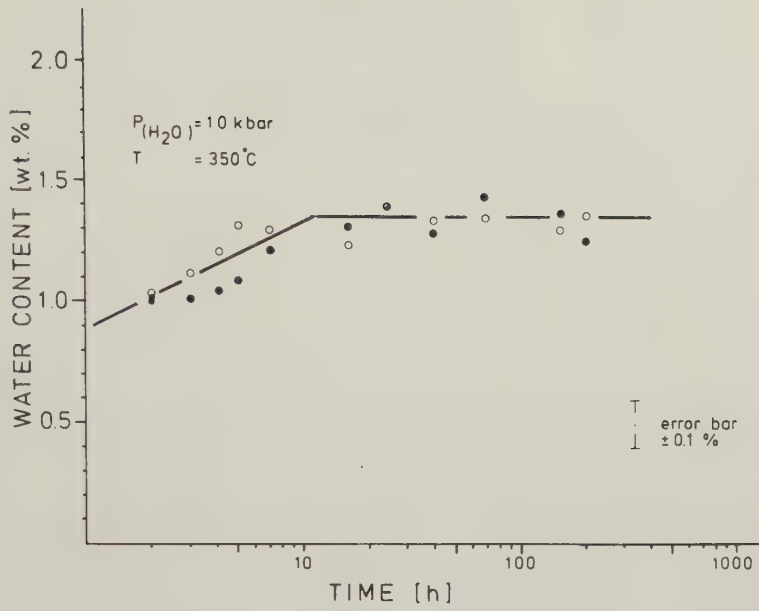


Abb. 4-4 d

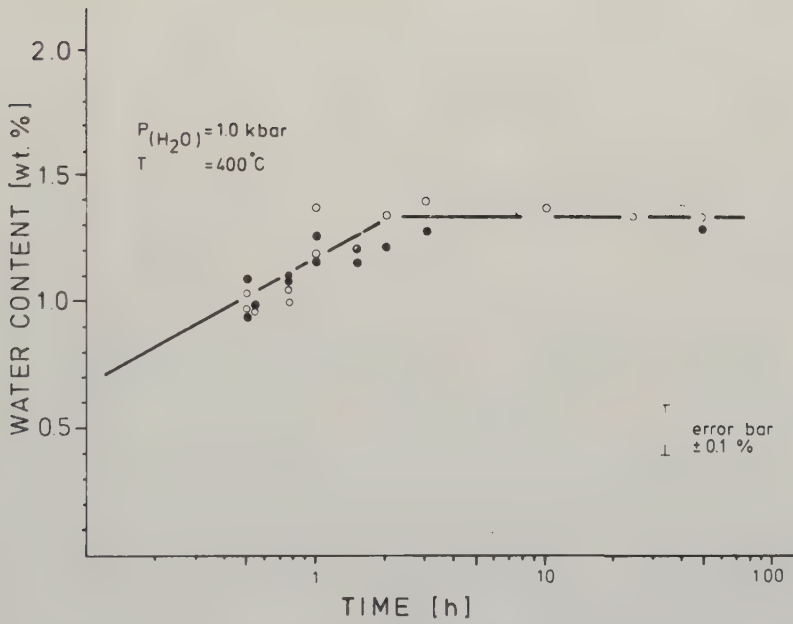


Abb. 4-4 e

Abb 4-5 a

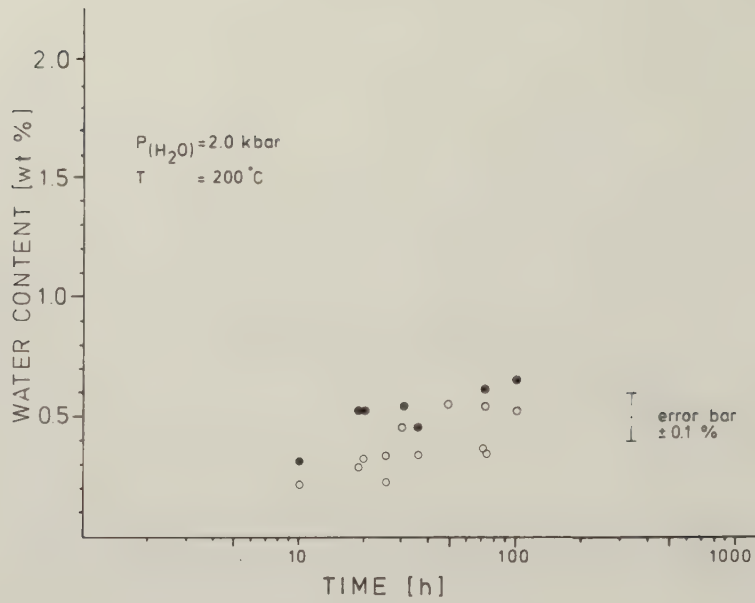


Abb. 4-5 b

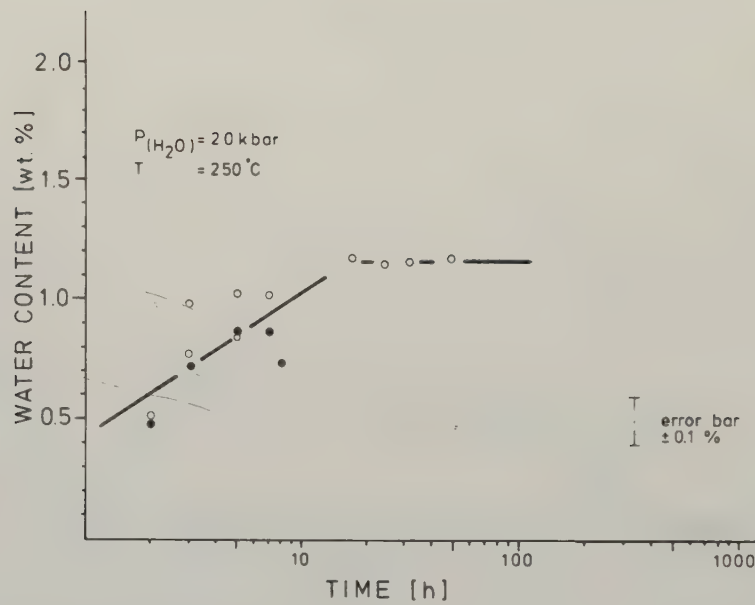
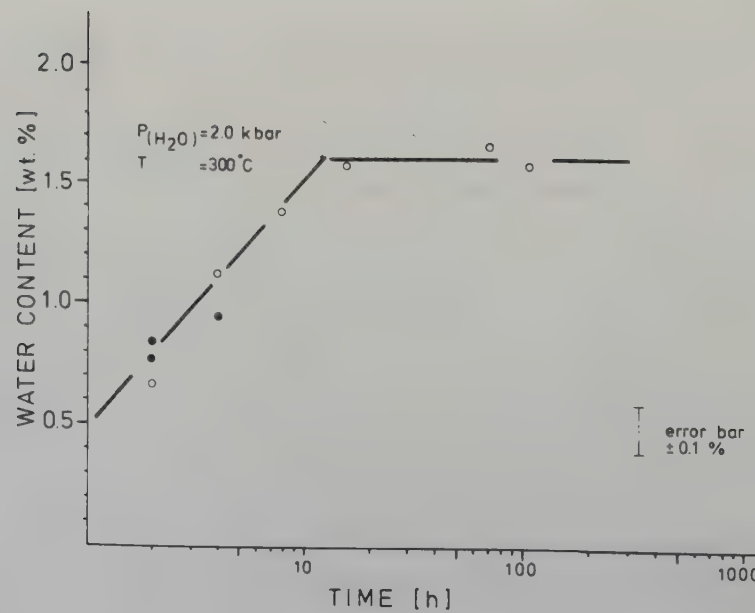


Abb. 4-5 c



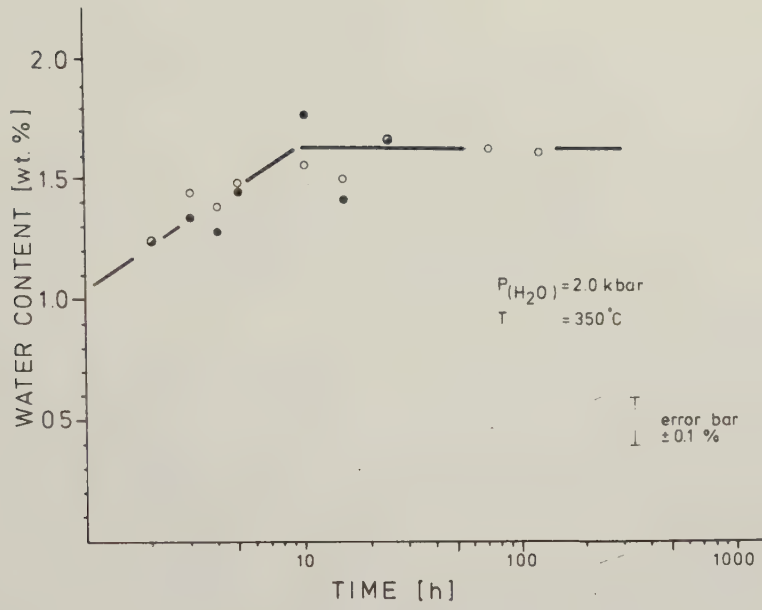


Abb. 4-5 d

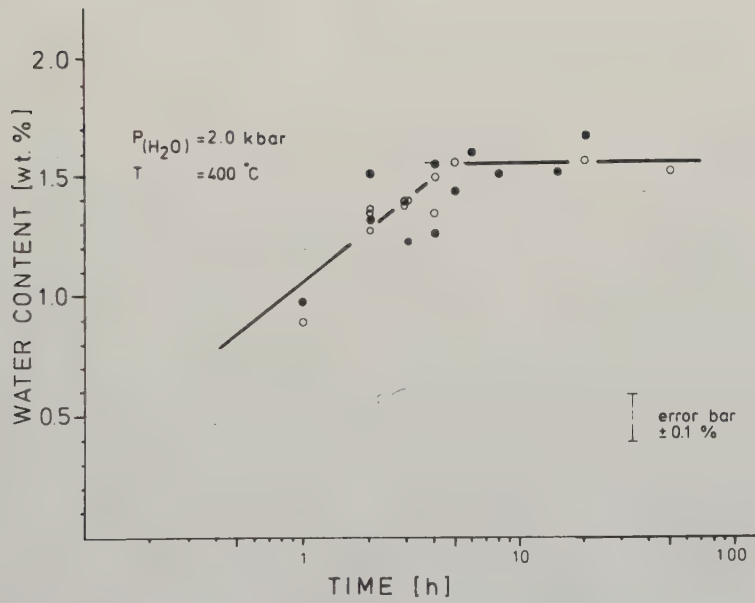
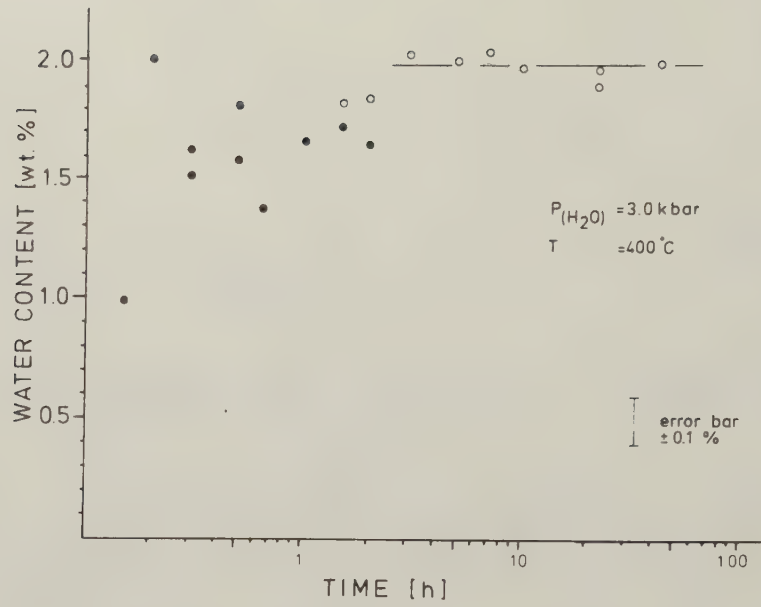


Abb. 4-5 e

Abb. 4-6



4.1.3.2 Dehydratation

Um die Kinetik der Dehydratation zu untersuchen, wurden Experimente zur partiellen und vollständigen Dehydratation von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Druckbedingungen gewählt:

- 1) $P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$
- 2) $P_{\text{tot}} > P_{\text{H}_2\text{O}}$
- 3) $P = 1 \text{ bar}$
- 4) $P_{\text{tot}} = P_{\text{Ar}} \gg P_{\text{H}_2\text{O}}$

4.1.3.2.1 Partielle Dehydratation im Beisein einer primären Gasphase, $P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$

Im PT-Bereich 0.5 - 2.0 kbar, 200 - 500 °C und bei 3.0 kbar/400 °C wurde die Kinetik der partiellen Dehydratation von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit in Anwesenheit einer wässrigen Gasphase untersucht. Die Daten dieser Experimente sind im Anhang in der Tabelle A-5 zusammengefaßt und in den Abbildungen 4-7 bis 4-9 dargestellt. Wie bei der Hydratation besteht auch bei der partiellen Dehydratation für den H₂O-Austausch zwischen Gasphase und Cordierit ein exponentieller Zusammenhang, wenngleich die Gleichgewichtseinstellung bei der Dehydratation bei einigen PT-Bedingungen um Größenordnungen langsamer erfolgt. Sie erfolgt um so langsamer, je niedriger die Temperatur oder je höher der Druck während der Reaktion ist. Zusätzlich wird die Dehydratationsgeschwindigkeit von der Höhe des Wassergehalts zu Beginn des Experiments beeinflusst. Unter gleichen PT-Bedingungen, z.B. bei 1.0 kbar/400 °C wird der Gleichgewichtswassergehalt (1.38 Gew. %) von Cordierit mit hohem Startwassergehalt (2 Gew. %, runde Symbole in Abb. 4-8b) wesentlich schneller eingestellt (< 1 h) als von Cordierit, dessen ursprünglicher H₂O-Gehalt nur 1.6 Gew. % (eckige Symbole) betrug. In diesem Fall wird der Gleichgewichtswassergehalt erst nach 50 bis 70 h erreicht. Besonders deutlich wirkt sich der Einfluß des Ausgangswassergehalts in den Dehydratationsexperimenten bei 1.0 und 2.0 kbar aus, in den Experimenten bei 0.5 kbar ist er nicht erkennbar.

Abb. 4-7 bis 4-9) Darstellung des Dehydratationsverlaufs in synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit mit unterschiedlich hohen Ausgangswassergehalten in isobaren Schnitten bei 0.5, 1.0, 2.0 kbar; 250 - 400 °C. Der Verlauf der partiellen Dehydratation wird als Funktion der Zeit ($\log t$) dargestellt. Unterschiedliche Strichsignaturen sollen lediglich verdeutlichen, daß bei diesen Experimenten Mg-Cordierite mit unterschiedlich hohen Ausgangswassergehalten partiell dehydratisiert worden sind. Die geschlossenen Symbole entsprechen coulometrisch analysierten H_2O -Gehalten, die offenen optisch ermittelten. Der Messfehler beträgt ± 0.1 Gew. %. Die horizontalen Linien geben die Höhe der jeweiligen Gleichgewichtswassergehalte an.

Abb. 4-7 a

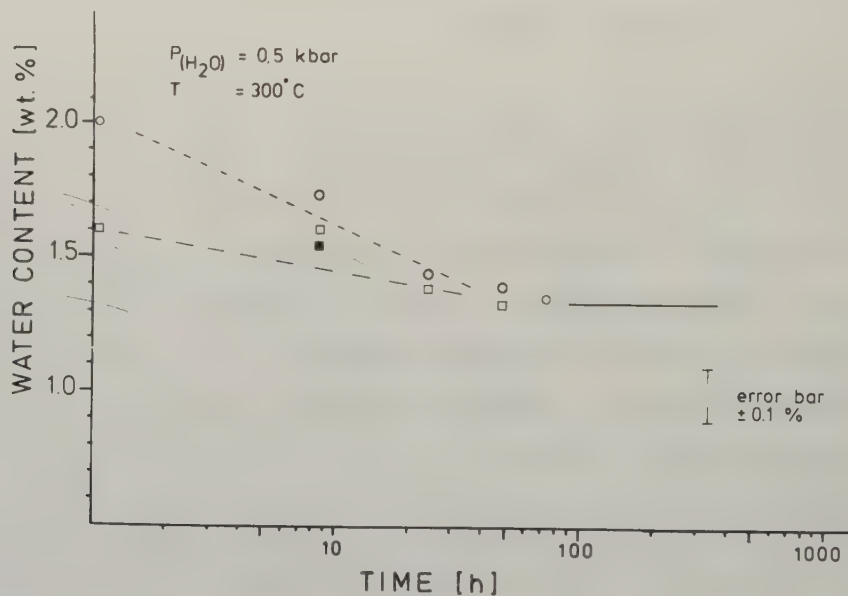
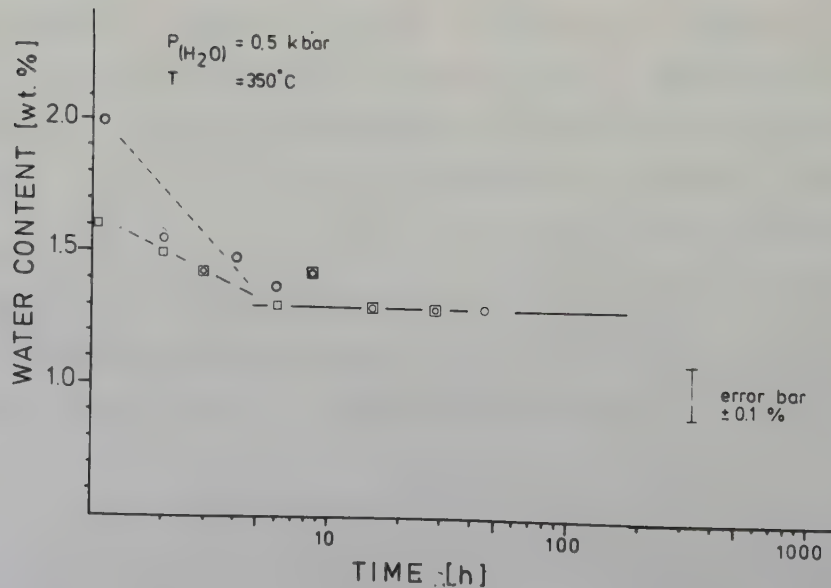


Abb. 4-7 b



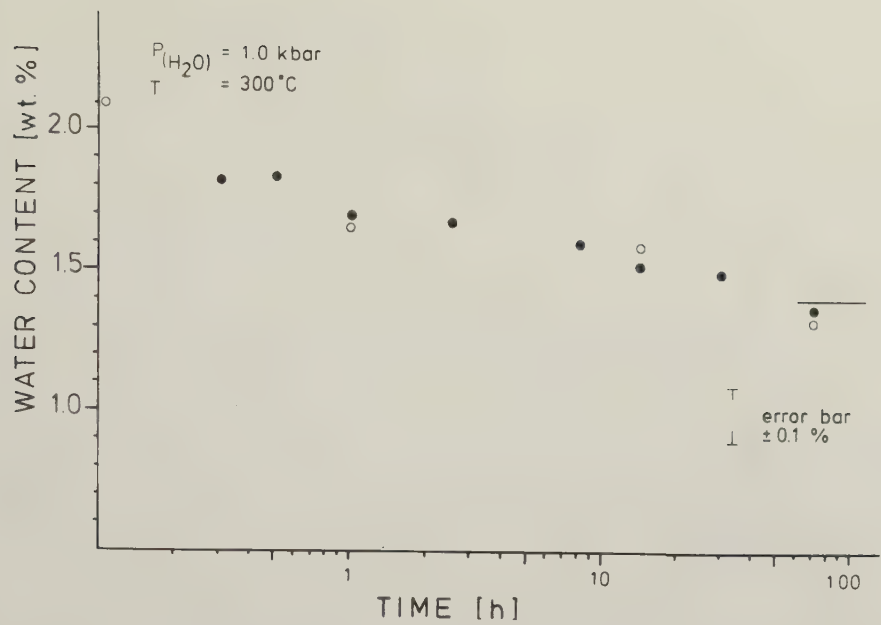


Abb. 4-8 a

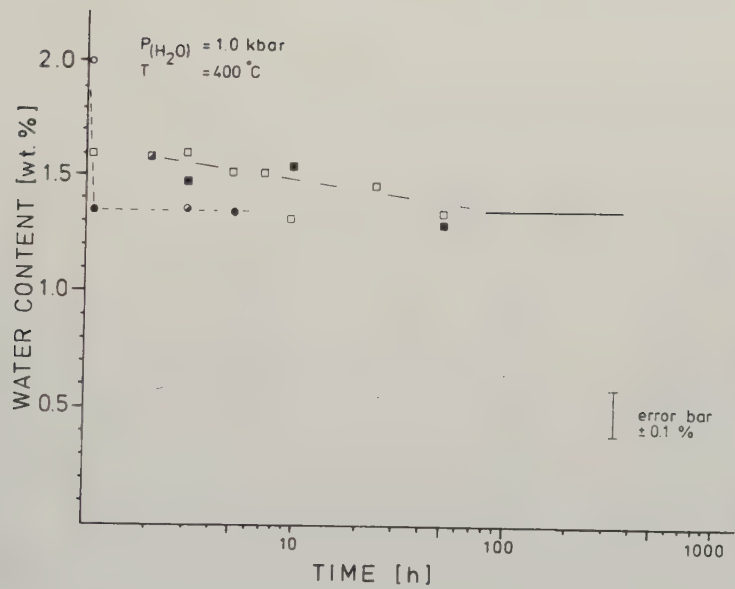


Abb. 4-8 b

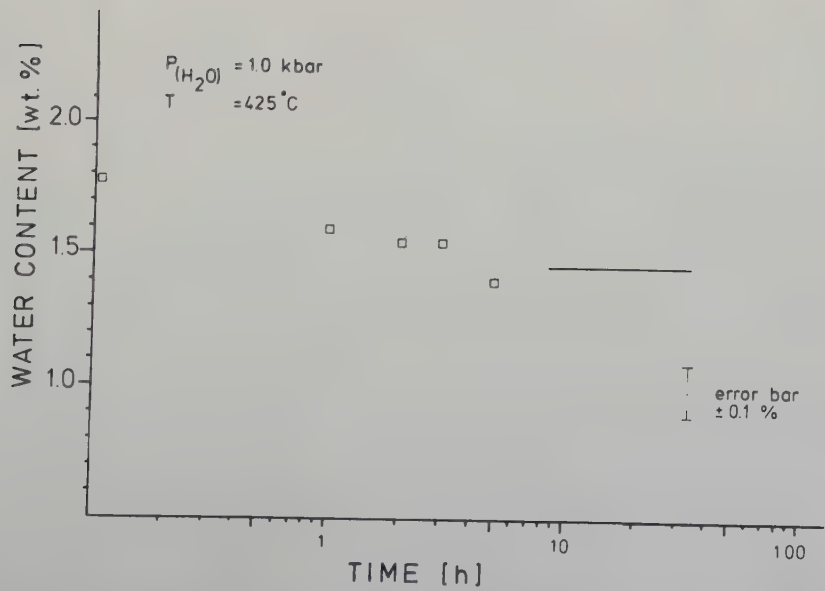


Abb. 4-8 c

Abb. 4-9 a

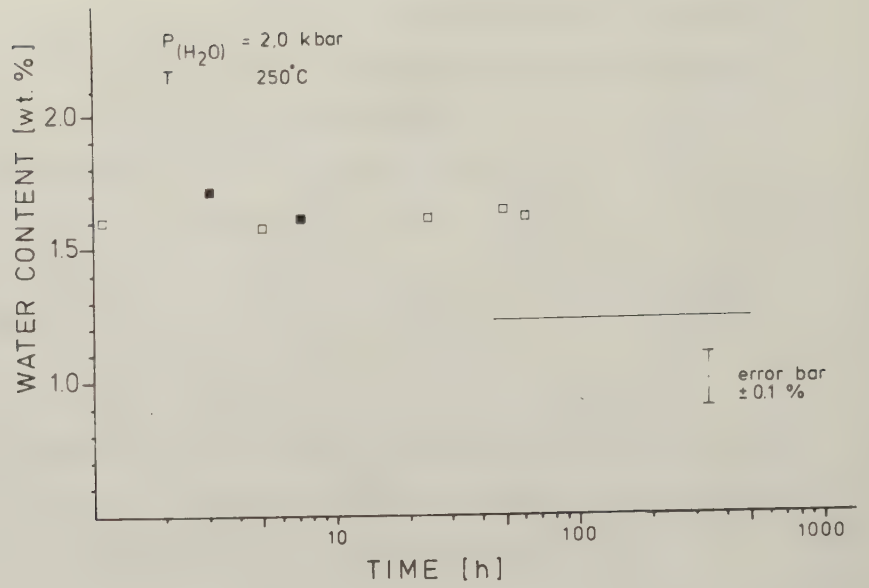
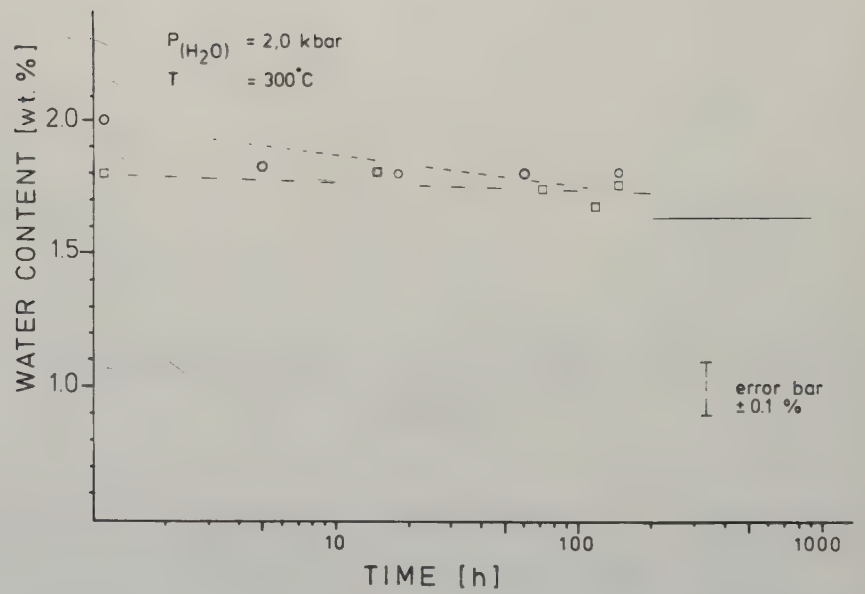


Abb. 4-9 b



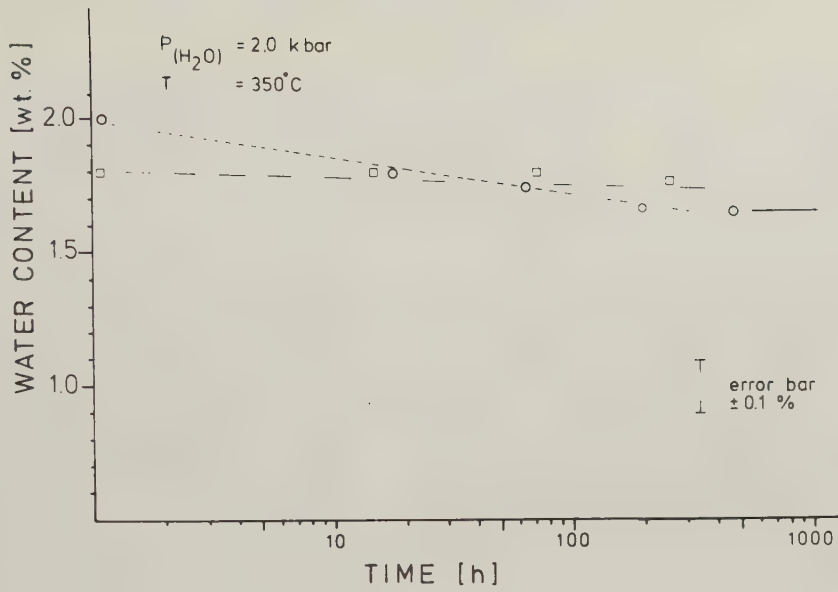


Abb. 4-9 c

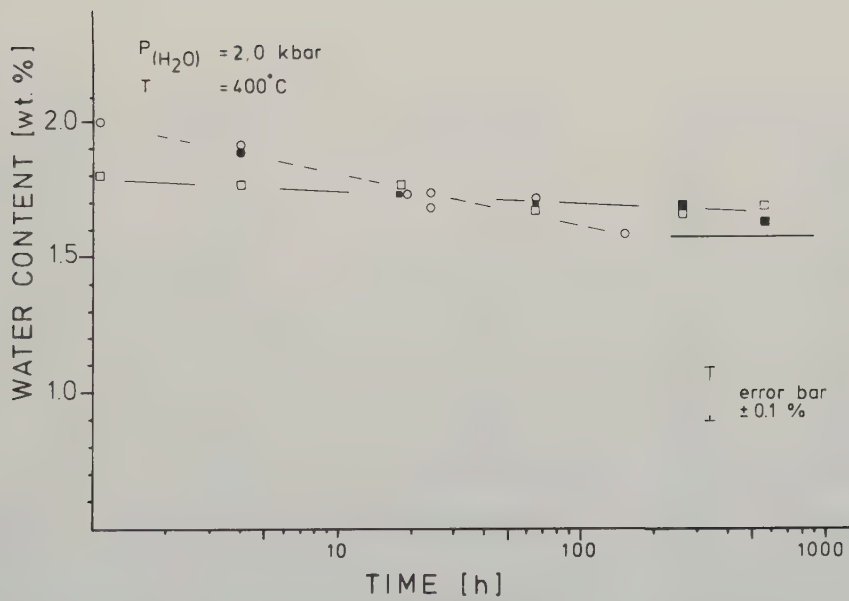


Abb. 4-9 d

4.1.3.2.2 Partielle Dehydratation ohne primäre Gasphase, $P_{\text{tot}} > P_{\text{H}_2\text{O}}$

Bei diesen Experimenten sollte untersucht werden, ob und wenn ja, wie die Dehydratationsreaktion durch niedrige Wasserpartialdrucke beeinflusst wird. Dazu wurden Versuche mit wasserhaltigem Cordierit ohne zugegebenes H_2O (s. Kap. 2.1) durchgeführt.

Es wurde beobachtet, daß nach ausreichend langer Versuchszeit die im Cordierit neu eingestellten H_2O -Gehalte stets deutlich niedriger waren, als die entsprechenden Gleichgewichtswassergehalte, die sich bei einem H_2O -Überschuß ($P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$) einstellen (Tab. 4.2). Darüberhinaus konnte in diesen Experimenten weder röntgenographisch noch mikroskopisch ein Abbau von Cordierit in andere Phasen festgestellt werden.

Tab. 4.2: Dehydratation von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit CL in Abwesenheit einer primären wässrigen Gasphase, $P_{\text{tot}} > P_{\text{H}_2\text{O}}$
Gleichgewichtswassergehalte in ()

P (kbar)	T (°C)	t (h)	Start- H_2O (Gew.%)	$\text{H}_2\text{O}(t)$ (Gew.%)	
0.5	250	380	2.0	1.39	(1.05)
0.5	350	380	2.0	1.22	(1.32)
1.0	350	47	2.0	1.03	(1.37)
1.0	350	100	2.0	1.0	
1.0	350	190	2.0	1.0	
1.0	350	220	2.0	1.0	
1.0	350	47	1.65	1.5	
1.0	350	100	1.65	1.44	
1.0	350	190	1.65	1.0	
2.0	400	380	2.00	1.14	(1.59)
3.0	400	380	2.0	1.37	(1.96)
4.0	350	40	2.0	1.23	(2.04)
4.0	350	380	2.0	1.25	
4.0	400	380	2.0	1.40	(2.10)

4.1.3.2.3 Dehydratation unter Atmosphärendruck

Bei einer Atmosphäre konnte synthetischer Na-freier Mg-Cordierit sowohl durch Tempern bei konstanter Temperatur ($T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$) als auch durch lineares Aufheizen (Aufheizrate $10\text{ }^{\circ}/\text{min}$) auf hohe Temperaturen vollständig entwässert werden.

Bei konstanter Temperatur erfolgt dies bei Cordierit mit reiner H_2O -Gasphase innerhalb von 20 h. Wasserhaltiger Cordierit mit zusätzlichem CO_2 ($X_{\text{CO}_2} = 0.32$) konnte ebenfalls vollständig dehydratisiert werden, die Reaktion lief jedoch wesentlich langsamer ab als in CO_2 -freiem Cordierit (Abb. 4-10), so daß nach gleicher Dehydratationszeit im CO_2 -haltigen Cordierit stets höhere H_2O -Gehalte (auch normiert, d. h., auch bei egalisiertem Wassergehalt, s. Tabelle A-6 im Anhang) beobachtet wurden.

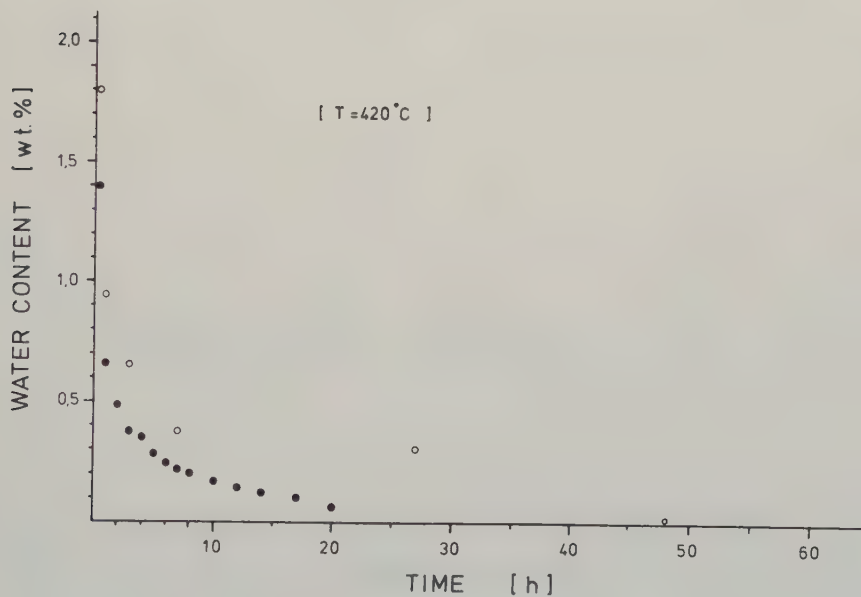


Abb. 4-10) Dehydratationskurven von Na-freien Mg-Cordieriten unter Atmosphärendruck bei $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit (o) und ohne (●) zusätzlichem CO_2 in Cordierit.

In den folgenden Abbildungen (4-11_{a-c}) sind die T-, TG- und DTA-Kurven (Temperatur, Temperatur-Gewichtsverlauf, differentielle Temperaturanalyse) der thermogravimetrischen Dehydratationsexperimente an synthetischen Na-freien Mg-Cordieriten dargestellt. Abbildung 4-11 a zeigt

den Verlauf der Kurven in einem Blindversuch, bei dem H_2O -freier Cordierit auf 950°C erhitzt und anschließend mit gleicher Geschwindigkeit wieder abgekühlt wurde. Sowohl die TG- als auch die DTA-Kurve zeigen einen ungefähr spiegelsymmetrischen Verlauf beiderseits des Temperaturmaximums. Der Verlauf der TG-Kurve in positive Richtung (dies bedeutet Gewichtszunahme) erklärt sich durch Wärmekonvektion im Ofenraum der DTA-Apparatur, der abrupte Anstieg beider Kurven zu Beginn des Versuchs wird durch den plötzlich einsetzenden Heizprozess verursacht.

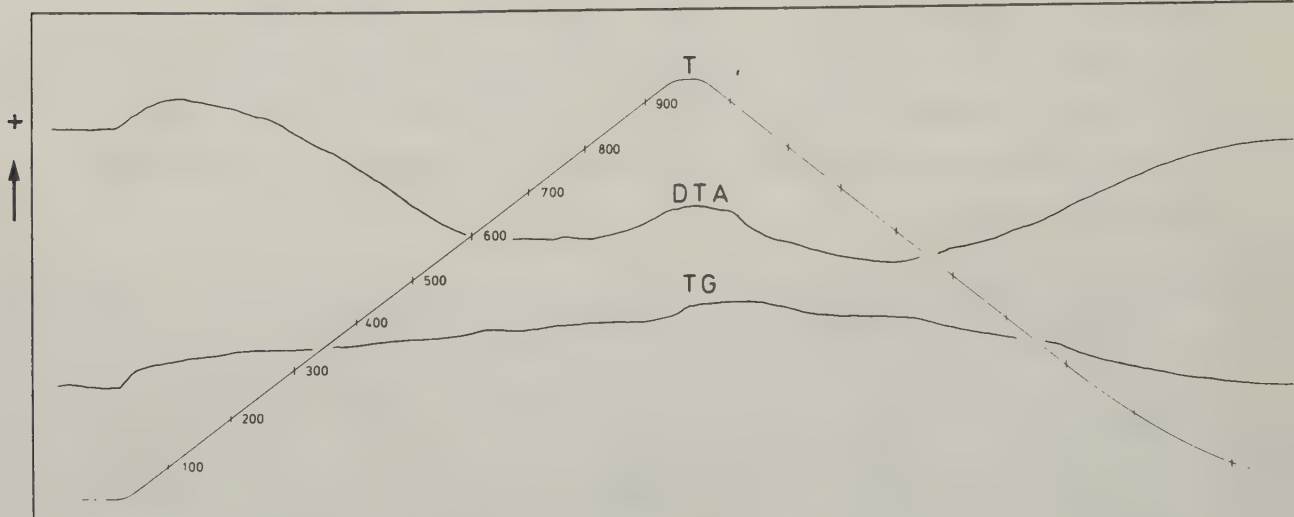


Abb. 4-11a) Verlauf der T-, TG- und DTA-Kurven in einem Blindversuch mit H_2O -freiem Cordierit.

Abbildung 4-11b zeigt den Verlauf der T-, TG- und DTA-Kurven bei der Dehydratation von Cordierit mit niedrigem H_2O -Gehalt (0.8 %). Auch hier verläuft die DTA-Kurve ungefähr spiegelsymmetrisch zu beiden Seiten des Temperaturmaximums und gleicht damit der DTA-Kurve aus dem Blindversuch (Abb. 4-11 a). Ein endothermer Peak, der den Beginn der Dehydratation anzeigt, wird nicht beobachtet.

Abbildung 4-11 c zeigt den Verlauf der T-, TG- und DTA-Kurven bei der Dehydratation von Cordieriten mit H_2O -Gehalten von 1.4 - 1.7 Gew.%. Diese beginnt bei ungefähr 200°C und ist bei ungefähr 600°C abgeschlossen. Auch hier werden keine DTA-Peaks beobachtet.

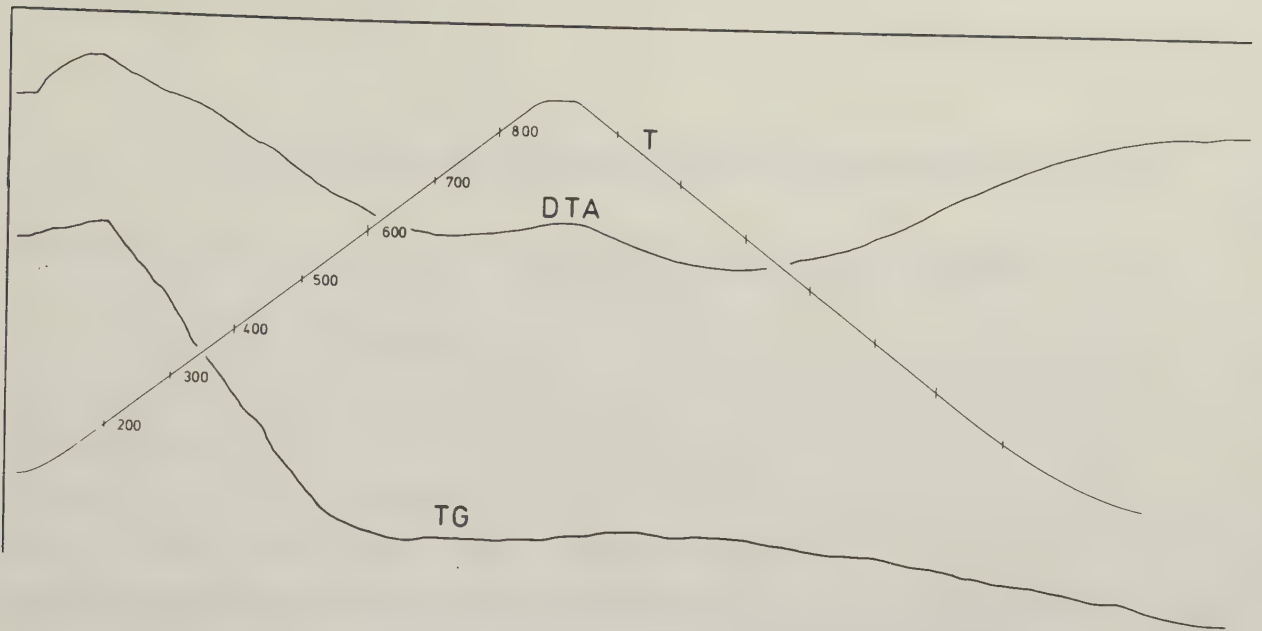
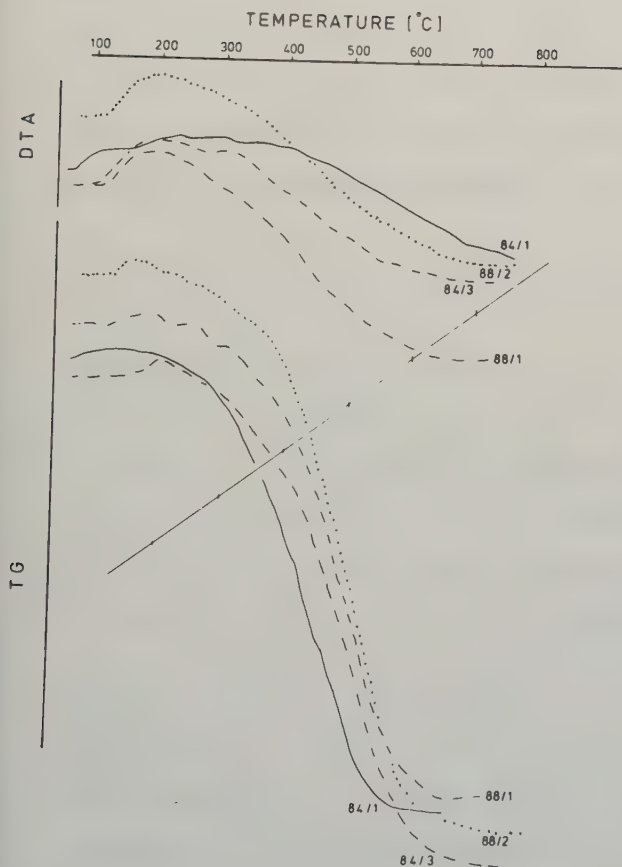


Abb. 4-11 b

84/4: 0.80 Gew. % H_2O



84/1: 1.66 Gew. % H_2O
 88/2: 1.70 Gew. % H_2O
 84/3: 1.50 Gew. % H_2O
 88/1: 1.40 Gew. % H_2O

Abb. 4-11 c

Verlauf der Dehydrationskurven von synthetischen Na-freien Mg-Cordieriten bei den thermogravimetrischen Untersuchungen.
 Versuchsnummern und H_2O -Gehalte neben Abb. 4-11 c

4.1.3.2.4 Dehydratation unter Argondruck, $P_{\text{tot}} = P_{\text{Ar}} \gg P_{\text{H}_2\text{O}}$

Unter Argondruck konnte synthetischer Na-freier Mg-Cordierit bei allen PT-Bedingungen vollständig dehydratisiert werden.

Die Versuchsdaten sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Tab. 4.3 Dehydratation von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit unter Argondruck

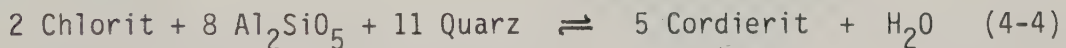
Start-H ₂ O (Gew.%)	P (kbar)	T (°C)	Zeit (h)	H ₂ O-Gehalt (Gew.%)
1.54	2.0	400	66	-----
2.01	2.0	450	18	0.11
2.01	2.0	450	60	-----
2.01	2.0	500	30	-----
2.01	3.0	500	64	-----

4.1.4 Die Kinetik des Abbaus von synthetischem Mg-Cordierit

4.1.4.1 Der Abbau im Beisein einer primären wässrigen Gasphase,

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Im Anschluß an die Hydrothermalexperimente wurden die Versuchsprodukte röntgenographisch und mikroskopisch auf Abbau hin untersucht. Die Identifizierung der Abbauphasen erfolgte durch Röntgenpulveraufnahmen. Aus dem Intensitätsvergleich der Röntgenreflexe auf den Übersichtsaufnahmen vor und nach den Experimenten sowie an Hand der coulometrisch analysierten Wassergehalte ($\text{H}_2\text{O}_{\text{Prod}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{Cord}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{Abbau}}$) wurde auf Art und Umfang des Abbaus geschlossen. Die Untersuchungen ergaben, daß synthetischer Na-freier Mg-Cordierit bei nahezu allen PT-Bedingungen außerhalb seines Stabilitätsfeldes unter H_2O -Überschußbedingungen nur sehr kurze Zeit metastabil erhalten bleibt. So wurden zum Beispiel bei 4.0 kbar/400 °C bereits nach nur 2 Stunden röntgenographisch neben Cordierit neue Phasen erkannt (JOCHUM 1983). Die für den PT-Bereich bis 6 kbar gültige Abbaureaktion



(SEIFERT & SCHREYER 1970) konnte in keinem Fall erkannt werden. Stattdessen wurde unter allen $P_{\text{H}_2\text{O}}$ T-Bedingungen Montmorillonit $\pm$ Chlorit als metastabile Abbauprodukte von Cordierit identifiziert (SCHREYER & YODER 1964). Der Abbau von synthetischem Mg-Cordierit in diese Phasen erfolgt im allgemeinen um so rascher, je niedriger die Temperatur und je höher der Wasserdruck ist. Bei tiefen Temperaturen (z. B. bei 200, 250 °C) und erhöhtem Wasserdruck (> 2 kbar) erfolgt der partielle Abbau sogar schneller als die Hydratation von trockenem Cordierit auf den Gleichgewichtswassergehalt. Bei verschiedenen PT-Bedingungen, z. B. bei 3.0 kbar/300 und 350 °C, 4.0 kbar 300-400 °C, verschwand Cordierit innerhalb von nur 300 Stunden (ungefähr 13 Tage) völlig. Dicht (50 - 100 °C) unterhalb seines Stabilitätsfeldes konnte in einem Zeitraum von circa 500 Stunden keinerlei Anzeichen von Abbau beobachtet werden. Länger andauernde Experimente wurden unter solchen PT-Bedingungen jedoch nicht durchgeführt. Ebensowenig konnte bei ganz niedrigen P-T Bedingungen z.B. bei 0.5 kbar/200 °C in einem Zeitraum

von 1200 Stunden Abbau erkannt werden. In Abbildung 4-12 ist der P_{H_2O} -T-Bereich dargestellt, in dem synthetischer Mg-Cordierit innerhalb von 300 Stunden weitestgehend bzw. vollständig in andere Phasen abgebaut hat. Dieser PT-Bereich mit starkem Abbau gilt jedoch nicht nur für synthetischen reinen Mg-Cordierit, sondern auch für synthetischen Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. und auch für natürlichen Cordierit.

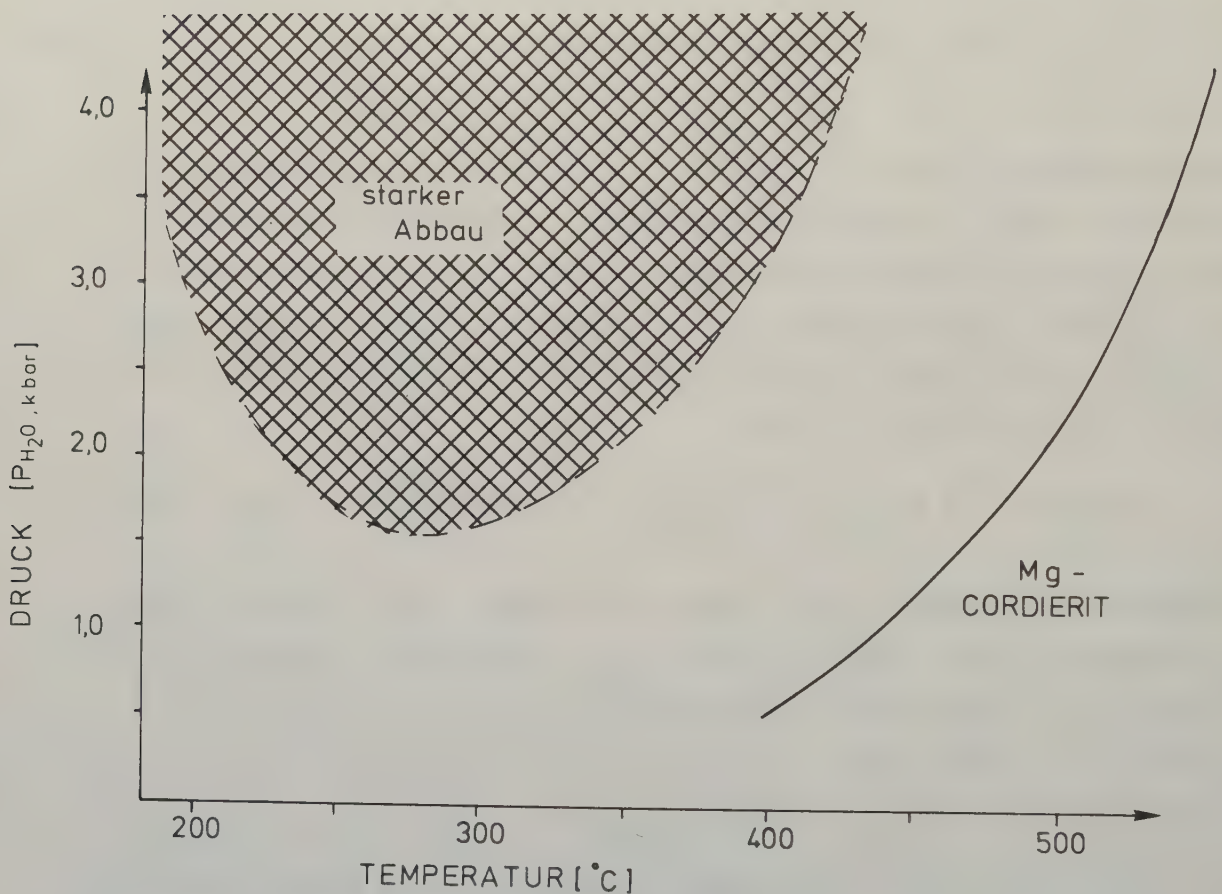


Abb. 4-12) Darstellung des P_{H_2O} -T-Bereichs, in dem Cordierit in weniger als 300 Stunden weitgehend metastabil in Montmorillonit $\pm$ Chlorit abbaut. Dieser PT-Bereich gilt sowohl für den Abbau von synthetischen als auch für den Abbau von natürlichen Cordierit.

4.1.4.2 Der Abbau im Beisein einer CO₂-haltigen wässerigen Gasphase,

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}$$

Die Untersuchungen zur Kinetik des Cordieritabbaus in einer CO₂-haltigen Gasphase (mit $X_{\text{CO}_2} = 0.4$ in der fluiden Phase) führten zu den gleichen Resultaten wie die Experimente in CO₂-freier Gasphase. Der in Abbildung 4-12 gekennzeichnete PT-Bereich ist auch für den Abbau in dieser CO₂-haltigen Gasphase gültig.

4.1.4.3 Der Abbau ohne primäre wässerige Gasphase, $P_{\text{tot}} > P_{\text{H}_2\text{O}}$

Lediglich in den Experimenten, in welchen wasserhaltiger Cordierit ohne zusätzliches H₂O partiell dehydratisiert wurde - die Gasphase bildete sich erst im Verlauf des Versuchs durch das freiwerdende H₂O -, konnte in dem Zeitraum bis zu 800 Stunden bei verschiedenen PT-Bedingungen bis 4 kbar/400 °C (auch bei niedrigem PT) keinerlei Anzeichen für Abbau erkannt werden.

4.2 Synthetischer Na-haltiger Mg-Cordierit

4.2.1 Abhängigkeit des mittleren Brechungsindex vom H₂O-Gehalt

Für Na-haltigen Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. wurde, wie schon für Na-freien Mg-Cordierit, die Korrelation zwischen dem Brechungsindex und dem H₂O-Gehalt ermittelt. Die Datenpaare (Abb. 4-13), aus denen die Ausgleichsgerade

$$\text{H}_2\text{O (Gew. \%)} = 117.647 * n_m - 179.376 \quad (4-5)$$

Korr. Koef. = 0.995

Stand. Abw. = 0.07 Gew.%

berechnet wurde, sind im Anhang in Tabelle A-7 aufgelistet.

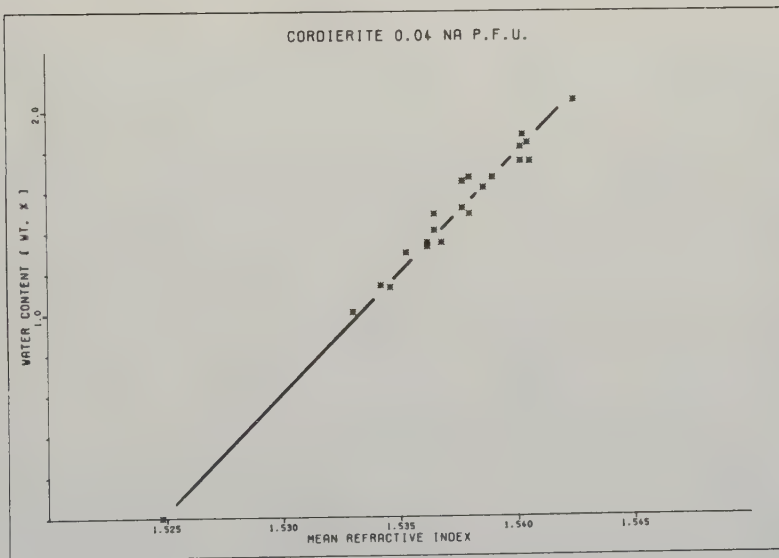


Abb. 4-13) Korrelation zwischen dem mittleren Brechungsindex (n_m) und dem H₂O-Gehalt von synthetischem Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. Der Verlauf der Geraden durch die Datenpunkte ergibt sich aus Gleichung 5-6 (s. Kap 5.1).

4.2.2 Gleichgewichtswassergehalte von Na-haltigem Mg-Cordierit

Es sollte überprüft werden, ob die Gleichgewichtswassergehalte von Cordierit durch Na^+ -Ionen im Cordieritkanal beeinflusst werden.

4.2.2.1 Gleichgewichtswassergehalte in Abhängigkeit vom Na-Gehalt bei konstanten PT-Bedingungen

Bei 1.0 (2.0) kbar/600 °C wurden die Gleichgewichtswassergehalte als Funktion des Na-Gehalts bestimmt. Mit steigendem Na-Gehalt und unter konstantem PT erhöhen sich diese in erstaunlichem Umfang. Bei beiden PT-Bedingungen wurde eine Zunahme des Gleichgewichtswassergehalts um bis zu 100 % beobachtet (Abb. 4-14); gleichzeitig erhöht sich mit dem Na-Gehalt der Anteil von H_2O -Typ II am Gesamtwassergehalt (s. Abb. 4-23, Kap. 4.2.4). Die Gleichgewichtsdaten für die verschiedenen PTX-Bedingungen sind im Anhang in Tabelle A-8 zusammengefaßt.

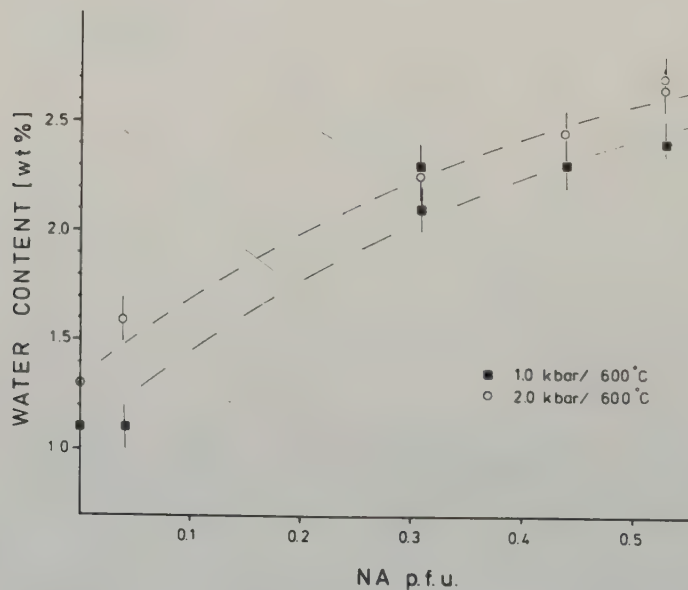


Abb. 4-14) Abhängigkeit der Gleichgewichtswassergehalte Na-haltiger Mg-Cordierite bei 1.0, 2.0 kbar / 600 °C als Funktion des Na-Gehalts p.F.E.

4.2.2.2 Gleichgewichtswassergehalte bei konstantem Na-Gehalt und variablen PT-Bedingungen

Im PT-Bereich 0.5 - 4.0 kbar, 300 - 700 °C wurden Gleichgewichtswassergehalte von Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. bestimmt (s. Tabelle A-9 im Anhang). Diese sind in dem PT-Diagramm (Abb. 4-15) dargestellt.

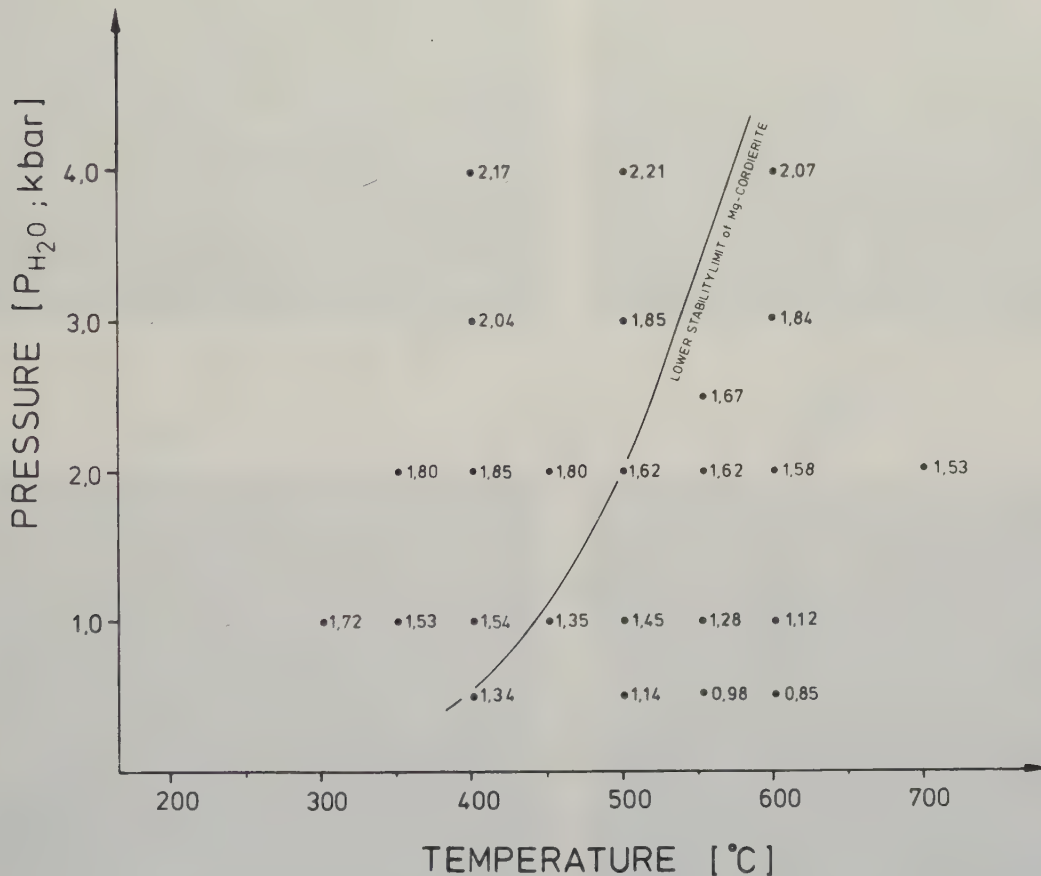


Abb. 4-15) Gleichgewichtswassergehalte von synthetischem Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. im P_{H_2O} -T-Diagramm. Die durchgezogene Linie entspricht der unteren Stabilitätsgrenze von Na-freiem Mg-Cordierit.

Die Gleichgewichtsdaten innerhalb des Stabilitätsfelds von Mg-Cordierit beruhen wiederum auf gemittelten, analytisch und optisch bestimmten H_2O -Gehalten. Die bei den tiefen Temperaturen ermittelten Daten wurden optisch bestimmt. Für sehr niedrige Temperaturen (200 - 300 °C) konnten keine Gleichgewichtswassergehalte bestimmt werden, da dort die

Hydratation so langsam erfolgt, daß durch den schneller beginnenden Abbau des Cordierits eine Messung des mittleren Brechungsindex und damit die Bestimmung des H_2O -Gehalts nicht mehr möglich ist.

4.2.3 Hydratations- und Dehydratationskinetik von Na-haltigem Mg-Cordierit

4.2.3.1 Hydratation

Auf Grund des prinzipiell ähnlichen Hydratationsverhaltens von Na-haltigen und Na-freien synthetischen Mg-Cordieriten wurde die Kinetik der Hydratation von Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. nur bei einigen ausgewählten PT-Bedingungen untersucht (0.5 kbar/400 °C, 1.0 kbar/350 °C, 2.0 kbar/400 °C). Die Versuchsdaten dazu sind im Anhang in Tabelle A-10 zusammengefaßt.

Der zeitliche Verlauf der Hydratation konnte nur durch die coulometrisch bestimmten H_2O -Gehalte wiedergegeben werden, denn in den unvollständig hydratisierten Proben war der Brechungsindex in den einzelnen Kornaggregaten inhomogen (Abb. 4-16_{a-d}), so daß der H_2O -Gehalt optisch nicht ermittelt werden konnte.

Wie für synthetischen reinen Mg-Cordierit besteht auch für Na-haltigen Mg-Cordierit zwischen der Hydratation auf den Gleichgewichtswassergehalt und der Zeit ein exponentieller Zusammenhang, die Reaktion läuft jedoch in Na-haltigem Mg-Cordieritlich erheblich langsamer ab (Abb. 4-17_{a-c}; vgl. dazu Abb. 4-3 e, 4-4 d, 4-5 d, Kap. 4.1.3.1)

Abb. 4-16_{a-d}) Verschieden lang bei 0.5 kbar, 400 °C hydratisierte Mg-Cordierite mit 0.04 Na p.F.E., fotografiert im Phasenkontrastmikroskop. Inhomogenitäten des Brechungsindex innerhalb der einzelnen Cordierit-"Körner" (a-c) sind gut zu erkennen. Gleichzeitig wird durch den unterschiedlichen Grad der Inhomogenität innerhalb der Präparate der unterschiedliche Hydratationszustand veranschaulicht. Abb. d: Cordierit vollständig und homogen hydratisiert. Maßstab. 1 cm = 50 µm.

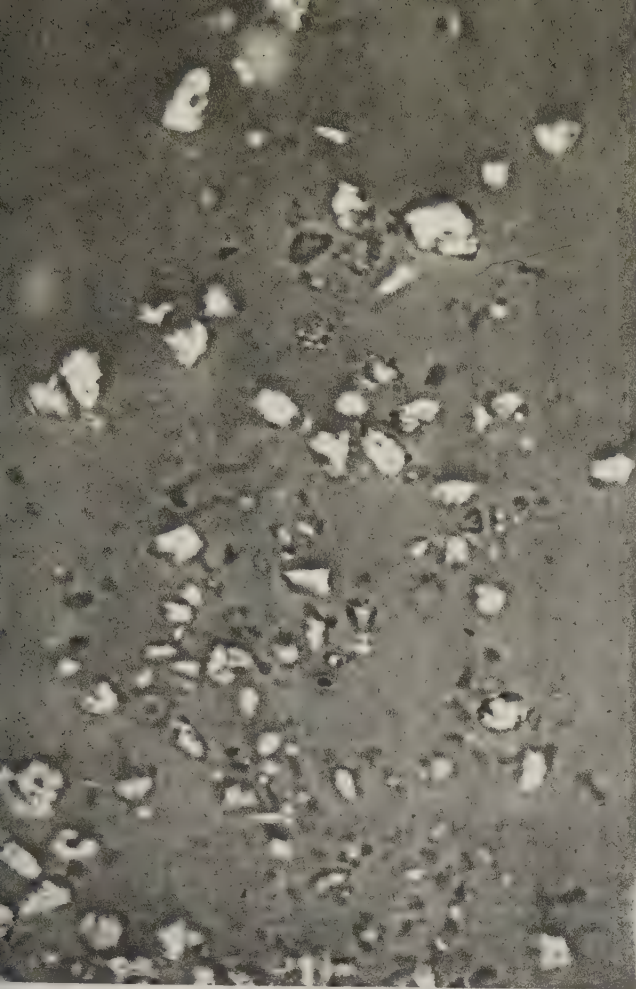


Abb. 4-16 a / 7 h ↑

Abb. 4-16 c / 21 h ↓

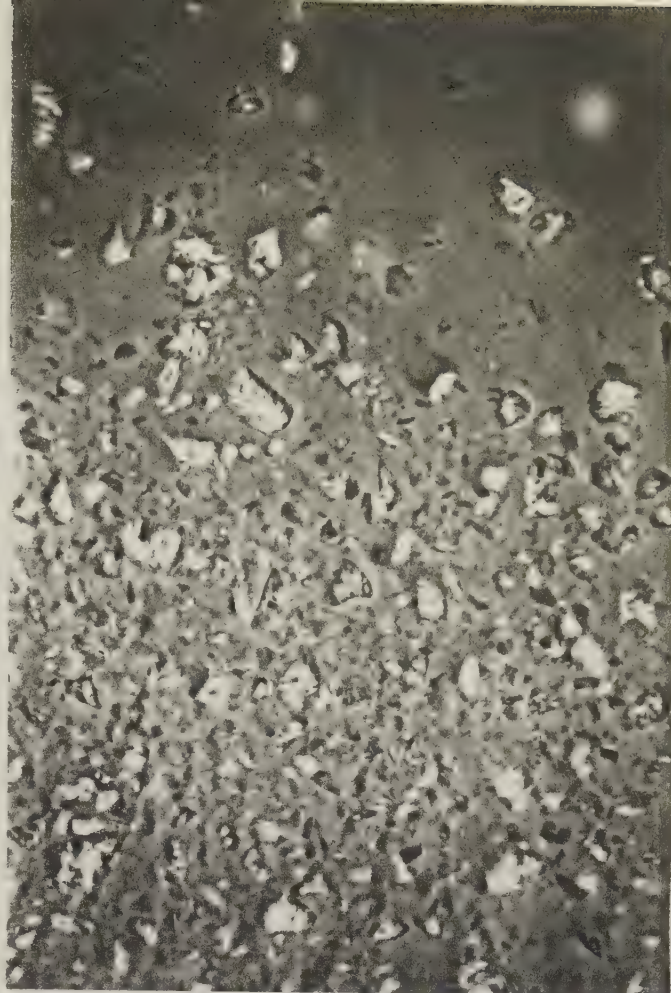


Abb. 4-16 b / 15 h ↑

Abb. 4-16 d / 200 h ↓

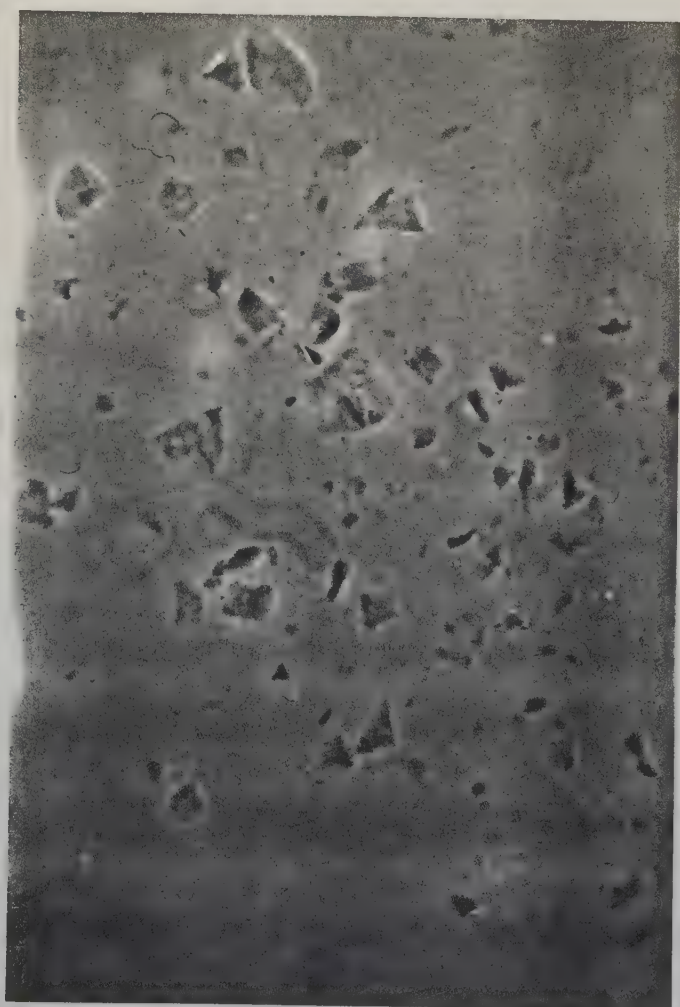
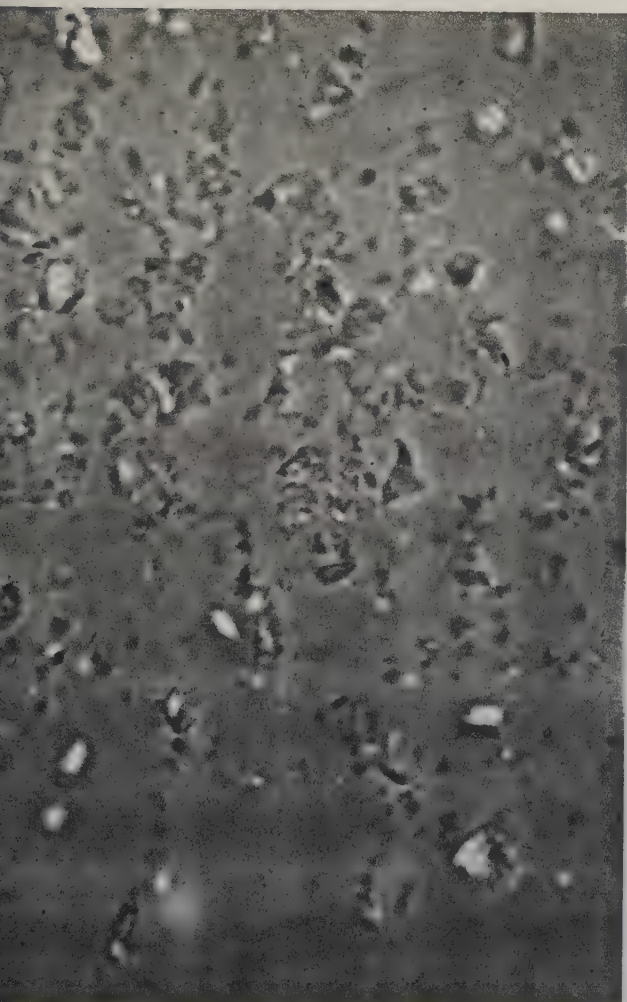


Abb. 4-17_{a-c}) Darstellung des Hydratationsverlaufs in synthetischem Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. bei verschiedenen PT-Bedingungen. Die ausgefüllten Kreise (●) entsprechen den coulometrisch analysierten H₂O-Gehalten, die offenen (○) geben die optisch bestimmten H₂O-Gehalte an. Der Fehler beträgt ± 0.1 Gew. %. Die horizontalen Linien entsprechen den jeweiligen Gleichgewichtswassergehalten.

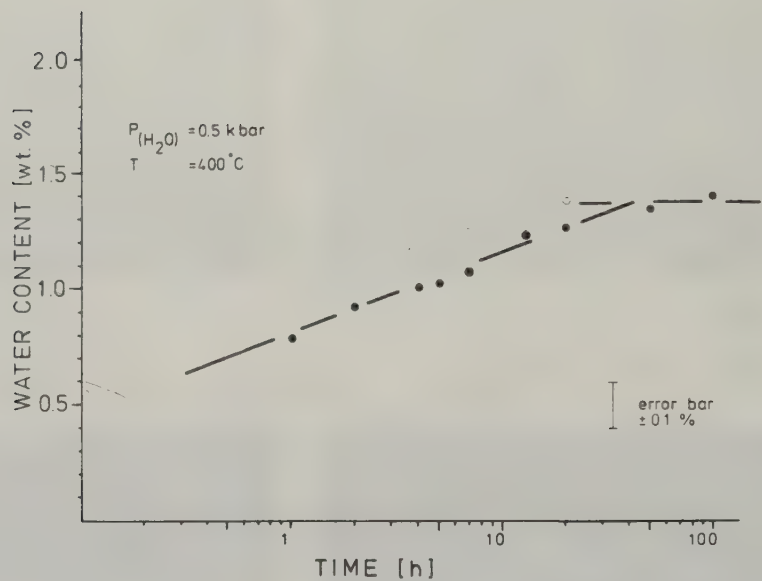


Abb. 4-17 a

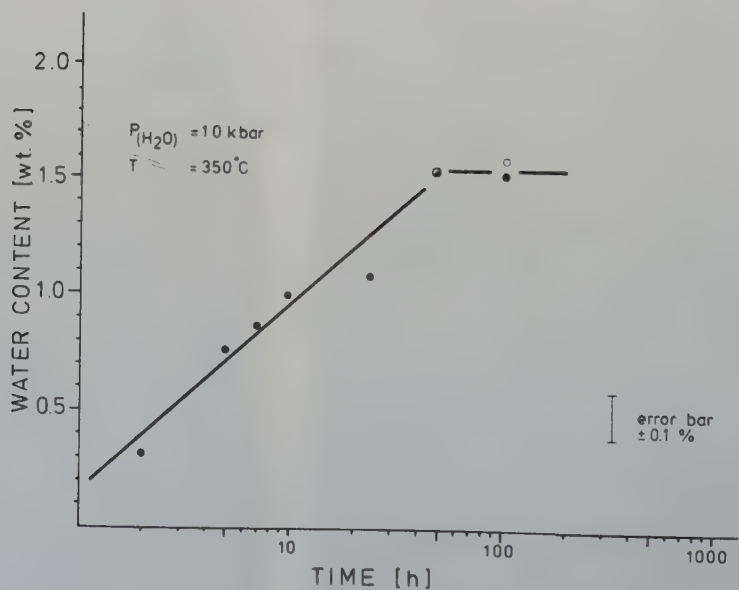


Abb. 4-17 b

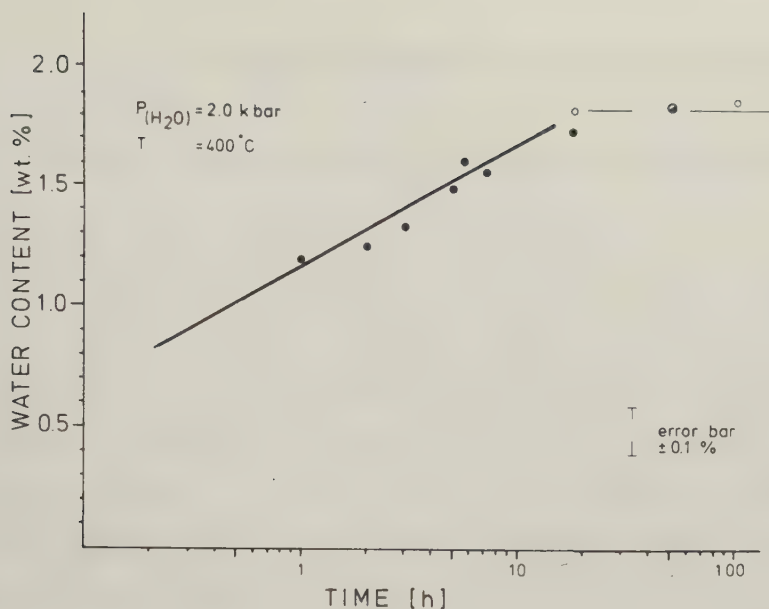


Abb. 4-17 c

4.2.3.2 Dehydration

Dehydratationsexperimente mit H_2O als Überschußgasphase ($P_{\text{tot}} = P_{H_2O}$) wurden mit Na-haltigem synthetischem Mg-Cordierit nicht durchgeführt, da aus den bis zu diesem Zeitpunkt gewonnenen Erkenntnissen absehbar war, daß die partielle Dehydratation bei den interessierenden PT-Bedingungen zu langsam erfolgt. Aus diesem Grund wurde die Kinetik der Dehydratation nur in Abwesenheit einer wässerigen Gasphase durch Experimente mit möglichst vollständiger Entwässerung unter Argondruck und bei einer Atmosphäre untersucht. Es zeigte sich jedoch, daß auch hier bei den gewählten PTt-Bedingungen eine vollständige Dehydratationsreaktion nicht immer erfolgt.

4.2.3.2.1 Dehydratation unter Atmosphärendruck

Bei $P = 1$ bar konnte Na-haltiger Cordierit nicht unter allen Versuchsbedingungen vollständig dehydratisiert werden.

Um den Einfluß von Natrium auf die H_2O -Diffusion bei der Dehydratation zu untersuchen, wurde synthetischer Cordierit mit unterschiedlich hohen Na-Gehalten (0.04, 0.31, 0.44, 0.53 Na p.F.E.) bei 420°C bis zu 60 h getempert. Innerhalb dieser Zeit konnte nur der Cordierit mit dem niedrigsten Na-Gehalt vollständig entwässert werden. Jedoch reichten bereits geringe Mengen an CO_2 (0.2 Gew. %) zusätzlich zum H_2O im Cordieritkanal aus, um auch hier eine vollständige Reaktion zu verhindern (Abb. 4-18). Nach 60 h Tempern wurden noch 0.25 Gew. % H_2O im CO_2 -haltigen Cordierit bestimmt.

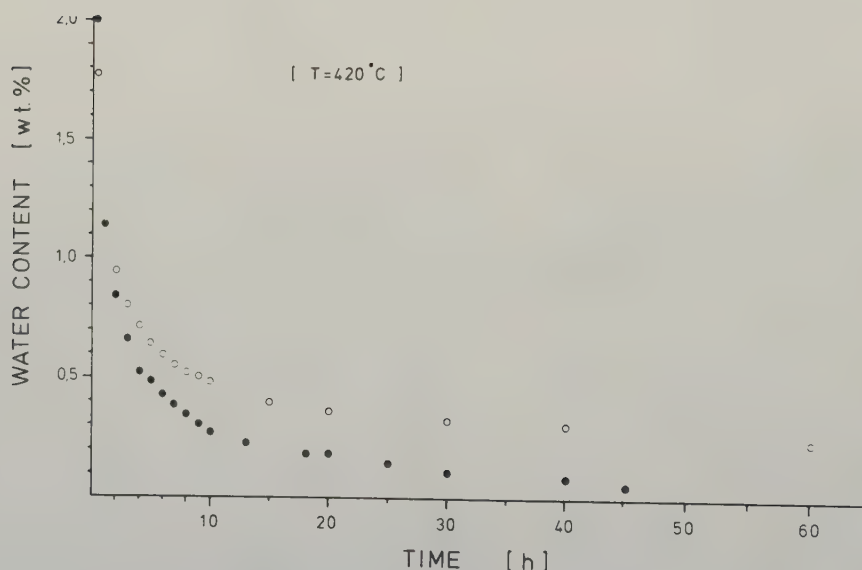


Abb. 4-18) Verlauf der Dehydratationskurven von synthetischen Na-haltigen Mg-Cordieriten (0.04 Na p.F.E.) mit (o) und ohne (●) zusätzlichem CO_2 im Kanal bei 1 bar und 420°C .

Mit weiter steigenden Na-Gehalten verringerte sich die Dehydratationsrate zusehends, und nach 55 bzw. 60 h Tempern wurden in Abhängigkeit vom Na-Gehalt steigende Restwassergehalte in Cordierit analysiert (Abb. 4-19). Auch hier wurde beobachtet, daß durch geringe CO_2 -Gehalte die Dehydratationsraten noch weiter herabgesetzt werden können. Vorhandene

Unterschiede in der Höhe des Startwassergehalts hatten hierbei keinen Einfluß auf das Ergebnis. Die Daten der Dehydratationsexperimente bei konstanter Temperatur sind im Anhang in Tabelle A-11 zusammengefaßt.

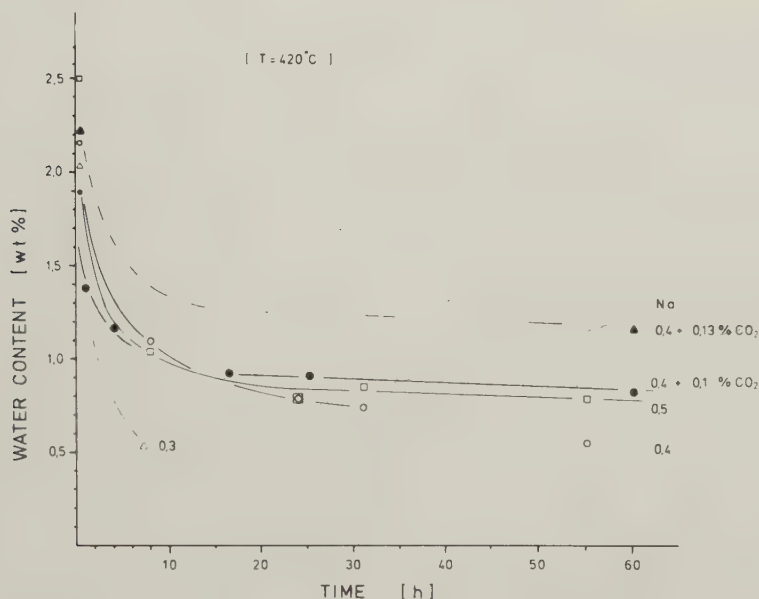


Abb. 4-19) Verlauf der Dehydratationskurven von synthetischen Mg-Cordieriten mit 0.31, 0.44, 0.53 Na p.F.E. Die offenen Symbole (Δ , $\circ$, $\square$) gelten für CO_2 -freie Proben, die geschlossenen ($\blacktriangle$, $\bullet$) für CO_2 -haltige. Die angegebenen CO_2 -Gehalte wurden nach 60 h Tempern analysiert, der ursprüngliche CO_2 -Gehalt war 0.2 Gew. %.

In den folgenden 2 Abbildungen sind die T- und TG-Kurven der thermogravimetrischen Dehydratationsexperimente mit unterschiedlich hoch Na-haltigen Mg-Cordieriten dargestellt. Wie in Na-freien Mg-Cordieriten wurde auch in den Na-haltigen der Beginn der Dehydratation bei ungefähr 200°C beobachtet. Dagegen ist das Ende der Dehydratation im Vergleich zu Na-freien Mg-Cordieriten um ungefähr 100° zu höheren Temperaturen hin verschoben. Gleichzeitig verschiebt sich auch der Anfang der starken Entwässerung (steil verlaufende Bereich der TG-Kurve) im Vergleich zu reinem Mg-Cordierit zu etwas höheren Temperaturen (auf etwa 430°C bei Cordierit mit 0.53 Na p.F.E.). Endotherme DTA-Peaks wurden nicht beobachtet.



Abb. 4-20 a

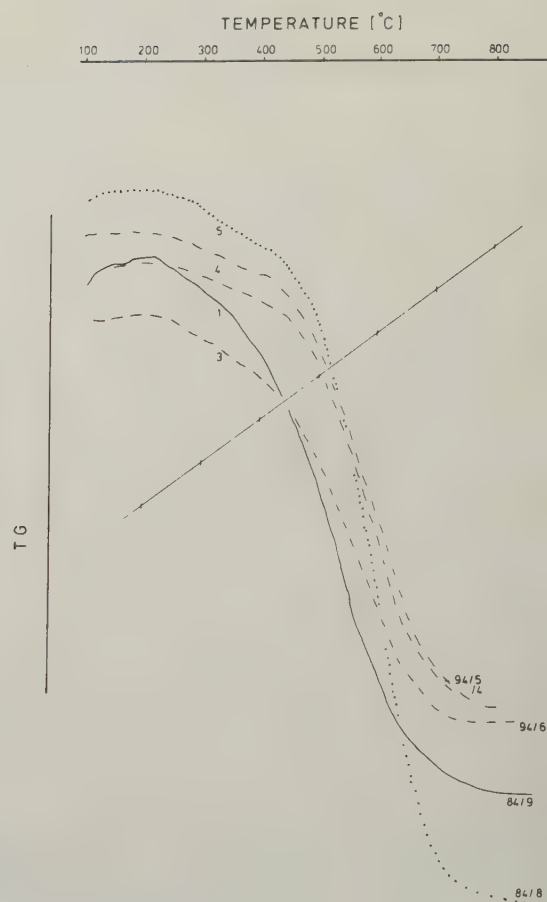


Abb. 4-20 b

Abb. 4-20) Verlauf der Dehydratationskurven (TG) von synthetischen Mg-Cordieriten mit 0.04 Na p.F.E. (Abb. a) und mit höheren Na-Gehalten; 0.11, 0.31, 0.44, 0.53 (Abb. b). Die Nummerierung am Ende der Kurven gibt die Versuchsnummern an. Es gelten folgende H_2O -Gehalte (in Gew. %) (Abb. a): 84/5 - 1.40 , 84/6 - 1.50 (Abb. b): 84/8 - 1.80 , 84/9 - 1.77 , 94/6 - 1.63 94/4 - 1.90 , 94/5 - 1.70

4.2.3.2.2 Dehydratation unter Argondruck, $P_{\text{tot}} = P_{\text{Ar}} \gg P_{\text{H}_2\text{O}}$

Bei 2.0 und 3.0 kbar Argondruck; 400, 450 und 500 °C wurde die Kinetik der Dehydratation von synthetischem Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. untersucht. Bei keiner der gewählten Versuchsbedingungen - mit einer Ausnahme (2.0 kbar/500 °C/120 h) - konnte Cordierit vollständig entwässert werden (s. Tab. A-12 im Anhang). Während Cordierit bei 2.0 kbar, 500 °C innerhalb von 120 h völlig dehydratisiert werden konnte (Abb. 4-21), verlief die Reaktion bei etwas niedrigerer Temperatur (450 °C) deutlich langsamer, und noch nach 430 h Tempern wurden geringe H_2O -Gehalte (0.09 %) in Cordierit analysiert. Versuche bei 2.0 kbar/500 °C, 60 h und 2.0 kbar/450 °C, 430 h mit zusätzlichem CO_2 ergaben wiederum deutlich höhere Wassergehalte als in CO_2 -freiem Cordierit, z.B. 0.36 % H_2O nach 430 h bei 450 °C.

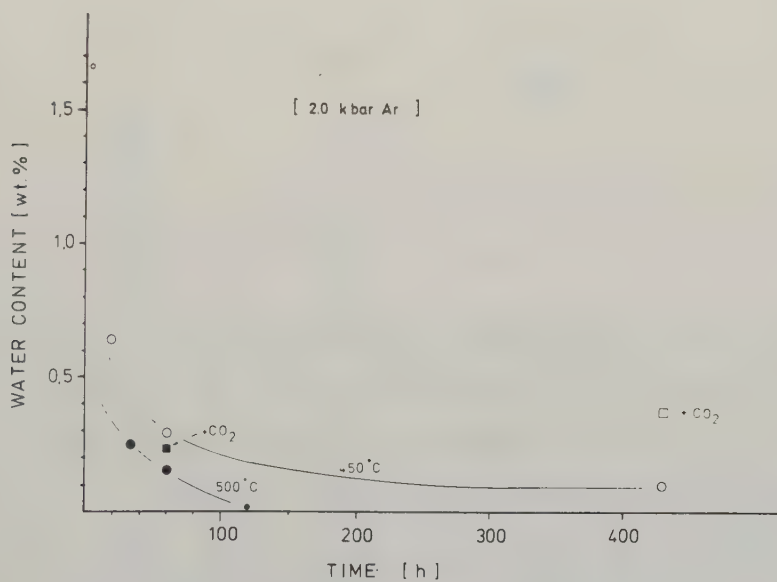


Abb. 4-21) Verlauf der Dehydratationskurven von synthetischen Mg-Cordieriten mit 0.04 Na p.F.E. bei 450 und 500 °C, 2.0 kbar Argondruck. Die geschlossenen Symbole gelten für die 500° Daten, die offenen für die bei 450 °C, die Quadrate für CO_2 -haltigen Cordierit.

Abbildung 4-22 zeigt den Einfluß von Druck und Temperatur auf die Dehydratation. Mit zunehmendem Druck oder sinkender Temperatur wurden nach konstanter Temperzeit steigende Restwassergehalte in Cordierit festgestellt. Die gleiche Tendenz wurde auch bei CO_2 -haltigem Cordierit beobachtet, auch hier wiederum mit jeweils deutlich höheren H_2O -Gehalten als im CO_2 -freiem Cordierit. Abschließend muß noch bemerkt werden, daß synthetischer Na-freier Mg-Cordierit bei allen hier angesprochenen PTt-Bedingungen bereits vollständig dehydratisiert ist.

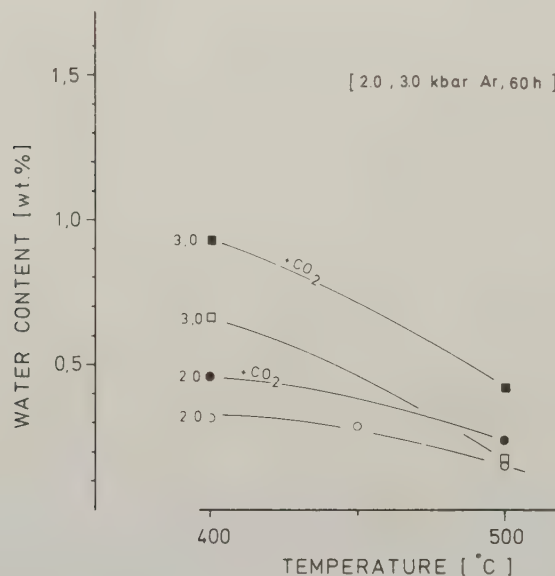


Abb. 4-22) Vergleich der H_2O -Gehalte in synthetischen Mg-Cordieriten mit 0.04 Na p.F.E. nach 60-stündiger Dehydratation bei 2.0, 3.0 kbar Argondruck. Geschlossene Symbole gelten für H_2O -Gehalte von Cordierit mit zusätzlichem CO_2 .

4.2.4 Infrarot-Absorptionsbanden von H_2O in Na-haltigem Mg-Cordierit

Von verschiedenen Na-haltigen Mg-Cordieriten wurden IR-Absorptionsbanden von H_2O im Wellenzahlbereich von 4000 bis 3200 cm^{-1} in Abhängigkeit des Na-Gehalts untersucht (Abb. 4-23). Während in Cordierit mit niedrigen Na-Gehalten von 0.04 und 0.11 Na p.F.E. der H_2O Typ I dominiert, sind in den höher Na-haltigen Mg-Cordieriten die

Absorptionsbanden von Typ II wesentlich stärker ausgeprägt. In Cordierit mit 0.31 Na p.F.E. ist nur noch eine schwache Bande, bei Cordierit mit 0.44 Na p.F.E. ist nur noch die Andeutung einer Absorptionsbande (Typ I) vorhanden. Diese Beobachtungen stehen in gutem Einklang mit Spektren von synthetischem Cordierit mit 0.27 Na p.F.E. (WOLFSDORFF 1983, SCHREYER 1985a) und natürlichem Cordierit mit 0.4 Na p.F.E. (GORDILLO et al. 1985), welche ähnlich schwach ausgeprägte Absorptionsbanden von H₂O Typ I zeigen.

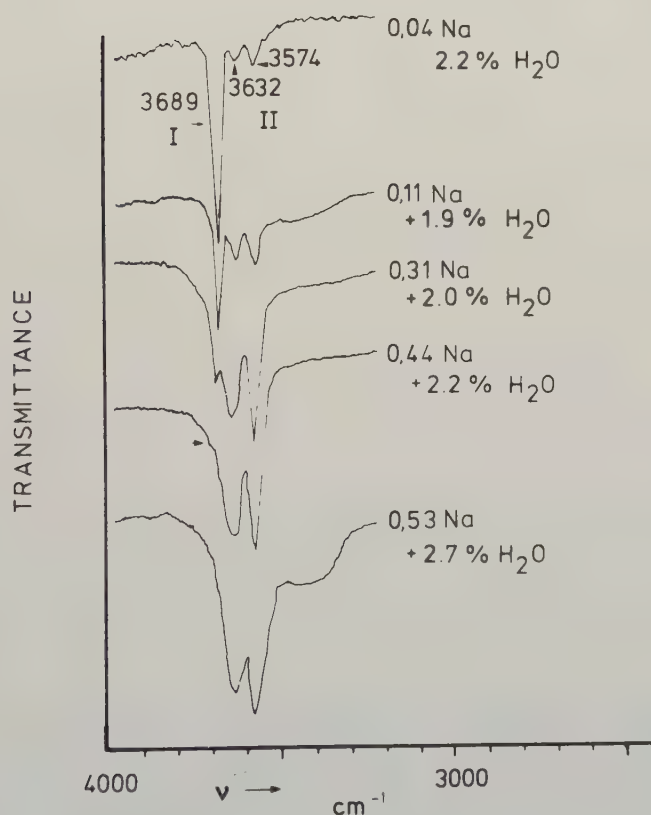


Abb. 4-23) IR-Absorptionsbanden von H₂O Typ I und II in unterschiedlich hoch Na-haltigen Mg-Cordieriten. Bis zu einem Na-Gehalt von ungefähr 0.3 Na p.F.E. ist die Absorptionsbande von H₂O Typ I deutlich ausgeprägt.

Abbildung 4-24 zeigt die Unterschiede in den H_2O -Absorptionsbanden in Cordierit mit 0.31 Na p.F.E. vor (1) und nach (2) einem Dehydratations-experiment. Während im Ausgangsmaterial (1) die Absorptionsbanden beider H_2O Typen auftreten, konnten in Probe (2), die bei 420°C / 1 bar in 7 h von 2.04 % auf 0.54 Gew. % H_2O partiell dehydratisiert wurde, nur noch die Banden von H_2O Typ II beobachtet werden.

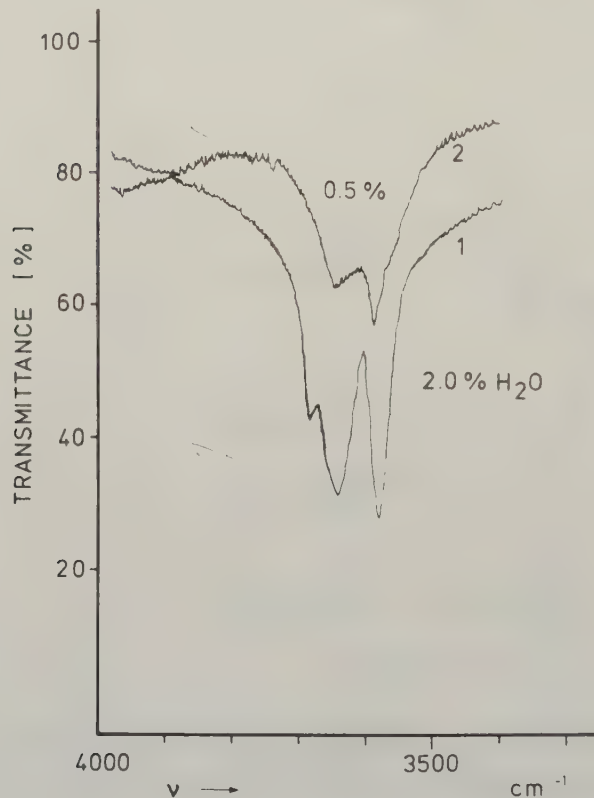


Abb. 4-24) IR-Absorptionsbanden von H_2O vor (1) und nach (2) 7-stündiger partieller Dehydratation bei 1 bar/ 420°C . Im Teilspektrum 2 (mit 0.54 Gew. % Restwasser) wird H_2O I nicht mehr beobachtet.

4.2.5 Gitterkonstanten Na-haltiger, hexagonaler Mg- Cordierite

Um zu überprüfen, ob sich der Chemismus der besonders hoch Na-haltigen Mg-Cordierite im Verlauf der Hydratations- und Dehydratationsexperimente geändert hat, wurden die Gitterkonstanten entwässerter Cordierite im Anschluß an die Versuche erneut bestimmt (WOLFS-DORFF 1983). Im Vergleich zu den ursprünglichen Werten haben sich diese nicht verändert (s. Tab. A-13 im Anhang, Abb. 4-25). Man kann also davon ausgehen, daß der Na-Gehalt im Verlauf der Experimente konstant geblieben ist.

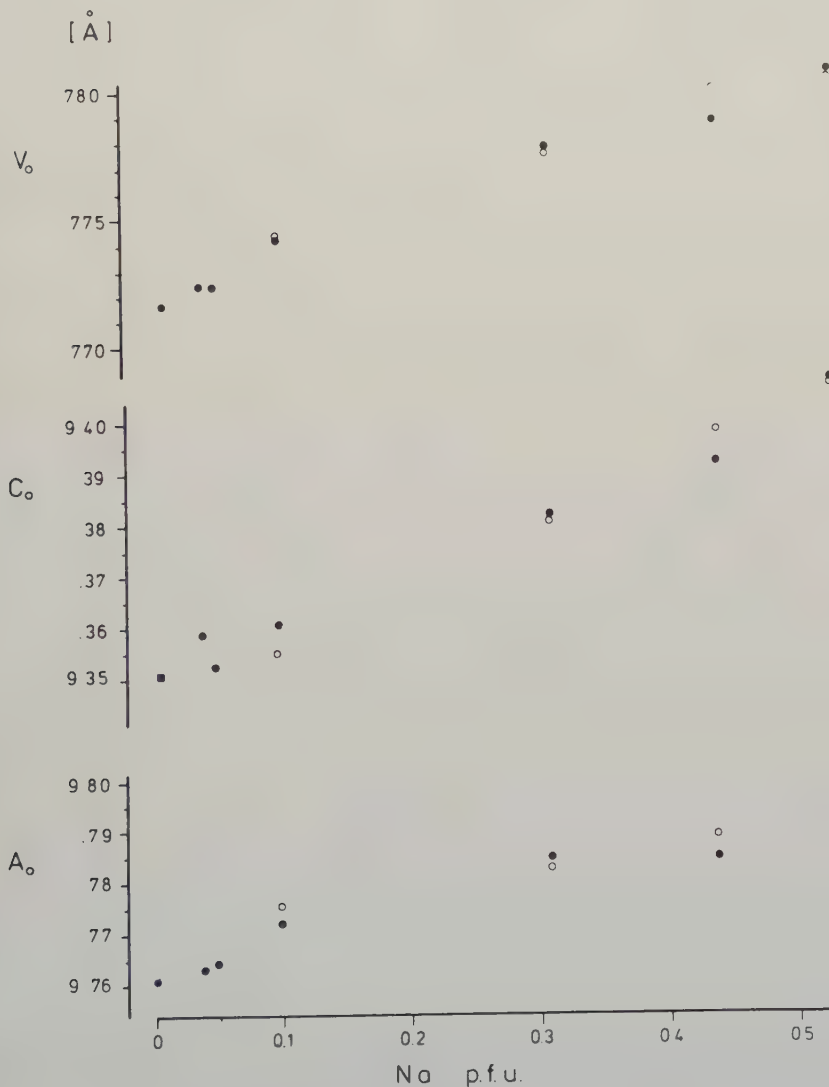


Abb. 4-25) Gitterkonstanten von hexagonalen H_2O -freien Cordieriten als Funktion des Na-Gehalts vor (●) und nach (○) den Hydratations-, Dehydratationsexperimenten.

4.2.6 Der Abbau von Na-haltigem Mg-Cordierit

Das Abbauverhalten von synthetischem Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. gleicht dem von Na-freien Mg-Cordierit (vgl. Kap. 4.1.4). Im Beisein einer wässerigen Gasphase baut Na-haltiger Mg-Cordierit innerhalb kürzester Zeit stark bzw. vollständig ab. Ohne primäre Gasphase kann innerhalb von 500 Stunden kein Abbau erkannt werden.

4.3 Natürlicher Cordierit

4.3.1 Abhängigkeit des mittleren Brechungsindex vom H₂O-Gehalt

Für den natürlichen Cordierit "IND" (Formel des bei 1200 °C im Argonstrom ausgeglühten Cordierits: $\text{Na}_{0.04}(\text{Mg}_{1.94}\text{Fe}_{0.1})(\text{Al}_{3.95}\text{Si}_{5.01}\text{O}_{18})$) wurde die Korrelation zwischen Brechungsindex und H₂O-Gehalt bestimmt (Abb. 4-26). Die Ausgleichsgerade

$$\text{H}_2\text{O (Gew. \%)} = 109.890 * n_m - 167.637 \quad (4-6)$$

$$\text{Korr. Koef.} = 0.963$$

$$\text{Stand. Abw.} = 0.13 \text{ Gew.\%}$$

wurde aus den in Tabelle A-14 (im Anhang) zusammengefaßten Daten berechnet.

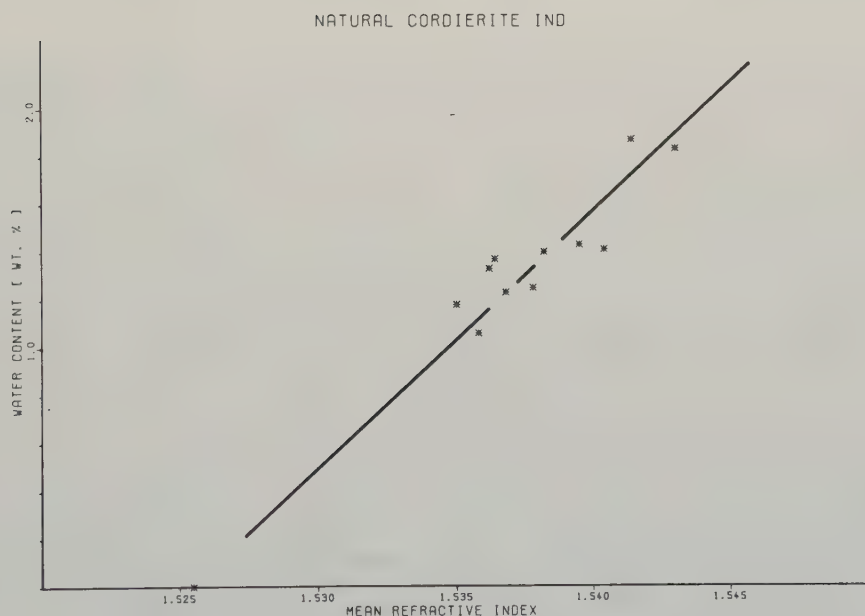


Abb. 4-26) Korrelation zwischen dem mittleren Brechungsindex (n_m) und dem H₂O-Gehalt von natürlichem, rehydratisiertem Cordierit "IND". Die Ausgleichsgerade resultiert aus Gleichung 5-7 (s. Kap 5.1).

4.3.2 Gleichgewichtswassergehalte von Cordierit "IND"

Bei verschiedenen PT-Bedingungen innerhalb und außerhalb des Stabilitätsfelds von Mg-Cordierit wurden Gleichgewichtswassergehalte von dem natürlichen, zuvor entgasten Cordierit "IND" bestimmt, um zu überprüfen, ob und wenn ja, inwieweit diese Gleichgewichtswassergehalte mit denen von synthetischen Mg-Cordieriten übereinstimmen. Die aus analytischen und optischen Daten ermittelten Gleichgewichtswassergehalte sind im Anhang in Tabelle A-15 zusammengefaßt. Es wurde eine recht gute Übereinstimmung der Gleichgewichtswassergehalte von natürlichem Cordierit "IND" (0.04 Na p.F.E) mit denen von synthetischen Na-freien und Na-haltigen (0.04 Na p.F.E.) Mg-Cordieriten beobachtet (s.a. Abb. 5-9).

4.3.3 Hydratations- und Dehydratationskinetik natürlicher Cordierite

4.3.3.1 Hydratation

Ebenso wie in synthetischen Mg-Cordieriten besteht auch bei der Hydratation des natürlichen Cordierits "IND" auf den Gleichgewichtswassergehalt ein exponentieller Zusammenhang zwischen H_2O -Aufnahme und Zeit, jedoch wird im Vergleich zu den synthetischen Na-freien Mg-Cordieriten das Gleichgewicht zwischen Cordierit und wässriger Gasphase erheblich langsamer eingestellt. Wie bei synthetischem Na-haltigem Mg-Cordierit konnte auch bei natürlichem Cordierit der zeitliche Ablauf der Hydratation nur durch die coulometrisch bestimmten H_2O -Gehalte wiedergegeben werden, da in den unvollständig hydratisierten Cordieriten der mittlere Brechungsindex in den einzelnen Kristallen inhomogen ist (Abb. 4-27). Auf Grund des prinzipiell ähnlichen Reaktionsablaufs wurde die Kinetik der Hydratation daher auch nur bei 0.5 kbar/400 °C und bei 1.0 kbar/400 °C bestimmt (Abb. 4-28, s.Tab. A-16 im Anhang).

Abb. 4-28 a,b) Hydratationsverlauf in natürlichem Cordierit "IND". Geschlossene Symbole entsprechen coulometrisch bestimmten, offene optisch bestimmten H_2O -Gehalten. Die Horizontalen entsprechen den Gleichgewichtswassergehalten.

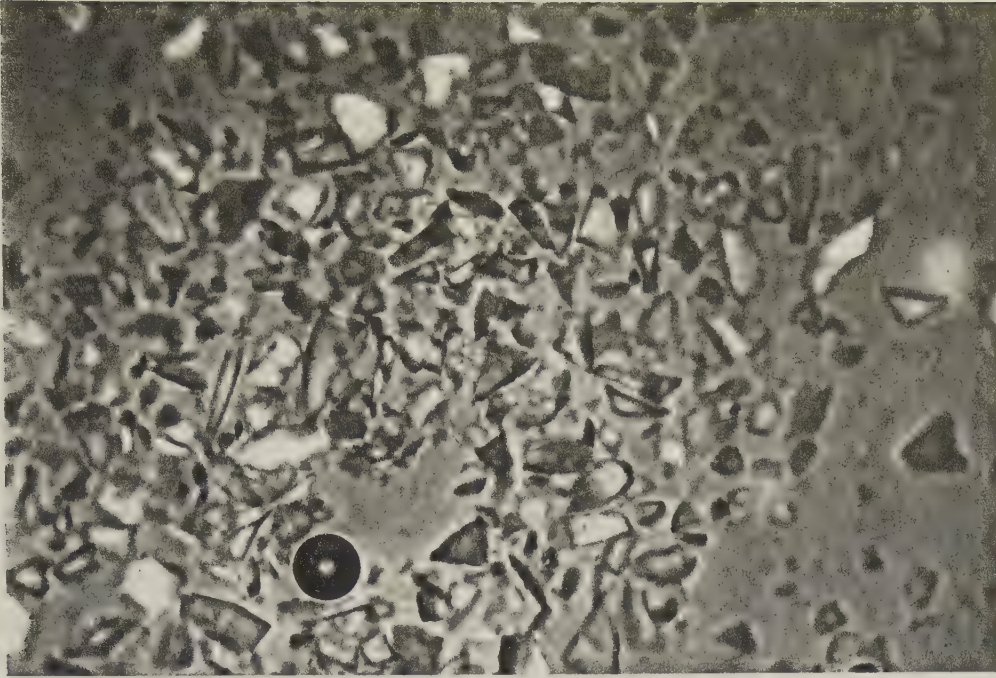
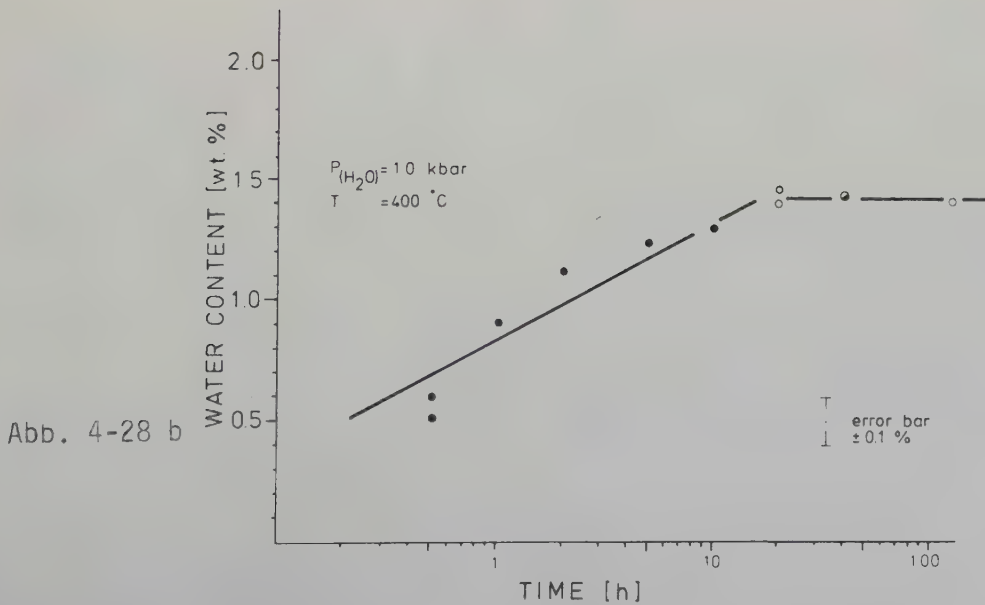
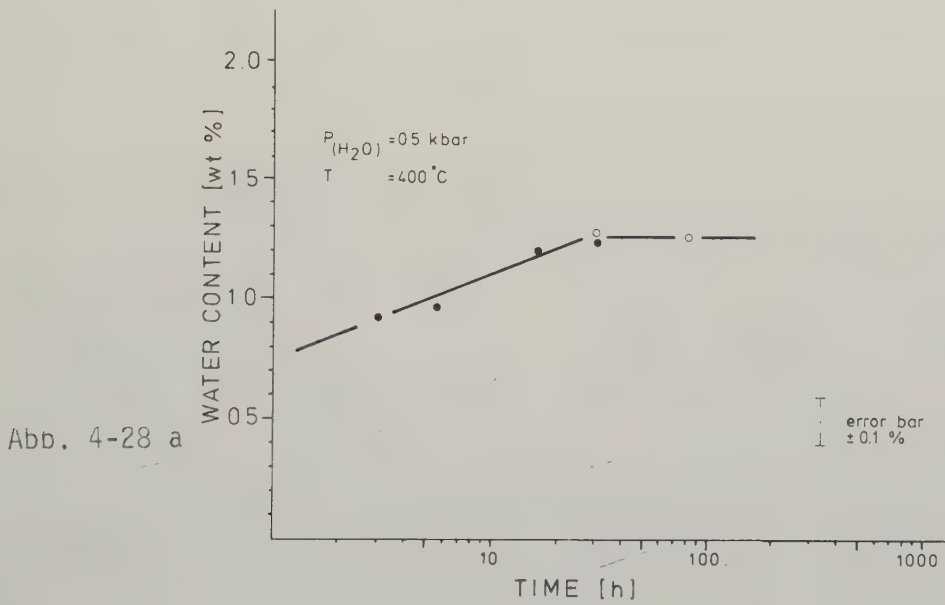


Abb. 4-27) Inhomogener Brechungsindex in partiell hydratisiertem natürlichen Cordierit "IND". Maßstab: 1 cm = 50 μ m.



4.3.3.2 Dehydratation

Untersuchungen zur Dehydratation natürlichen Cordierite wurden an zwei verschiedenen, aber chemisch ähnlichen Cordieriten durchgeführt. Mit rehydratisiertem (bei 3.0 kbar/600 °C) Cordierit "IND" wurden Dehydratationsexperimente mit H₂O als Überschußgasphase durchgeführt. Außerdem erfolgten mit zuvor jedoch thermisch nicht behandeltem Cordierit "COBO" Dehydratationsexperimente unter Argondruck (ohne wässrige Gasphase) und bei einer Atmosphäre.

4.3.3.2.1 Partielle Dehydratation im Beisein einer wässrigen Gasphase, $P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$

Bei 1.0 kbar, 400 und 500 °C wurde die Kinetik der partiellen Dehydratation am Cordierit "IND" für zwei unterschiedliche Kornfraktionen ($\leq 40 \mu\text{m}$, 54 - 85 μm) untersucht.

Bei 1.0 kbar/500 °C hat sich der Gleichgewichtswassergehalt (1.3 Gew. %) in der kleineren Kornfraktion nach ungefähr 60 h, bei der größeren Kornfraktion nach ungefähr 150 h eingestellt (Abb.4-29 a). Zum Vergleich: In Na-freiem Mg-Cordierit wird der Gleichgewichtswassergehalt unter gleichen Bedingungen (P, T, Ausgangswassergehalt) innerhalb einer Stunde eingestellt.) Bei 1.0 kbar/400 °C konnte dagegen der Startwassergehalt (1.7 Gew. %) in beiden Fraktionen nur geringfügig reduziert werden (Abb.4-29 b), der Gleichgewichtswassergehalt (1.47 Gew. %) wurde innerhalb von 500 h nicht erreicht. (Hier stellt sich der Gleichgewichtswassergehalt in Na-freiem Mg-Cordierit nach ungefähr 60 h ein.) Dehydratationsexperimente mit längeren Versuchszeiten wurden nicht durchgeführt, da wegen des starken Abbaus von Cordierit die Brechungsindizes dann nicht mehr bestimmt werden konnten und somit die H₂O-Gehalte optisch nicht mehr zu ermitteln waren. Die Daten dieser Experimente sind im Anhang in Tabelle A-17 zusammengefaßt.

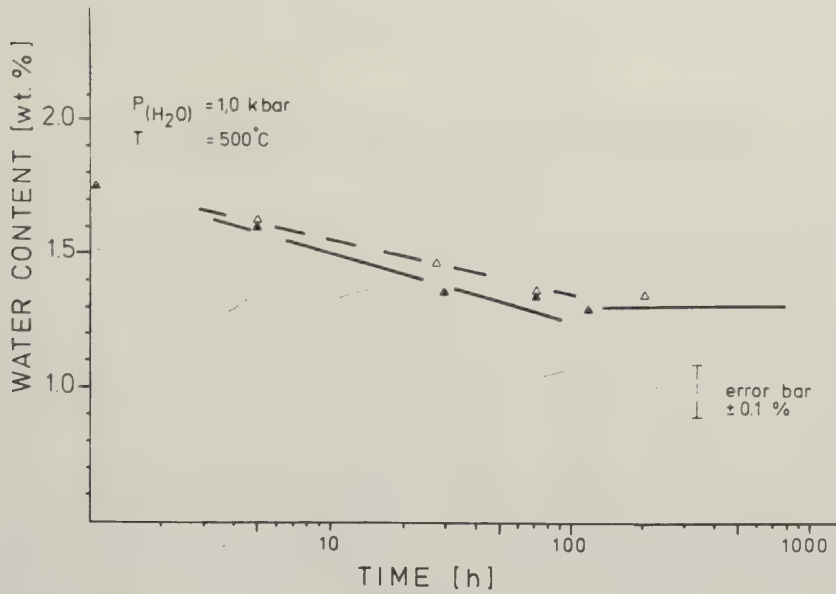


Abb. 4-29 a)

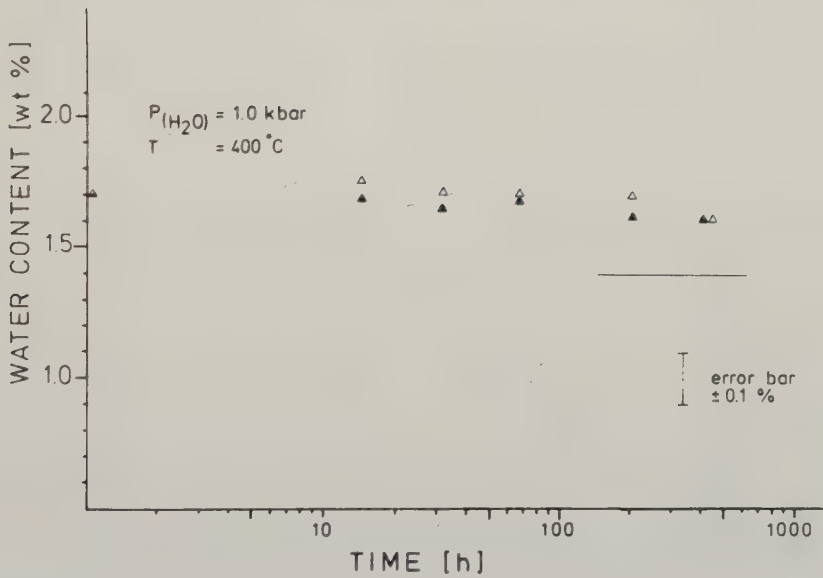


Abb. 4-29 b)

Abb. 4-29) Partielle Dehydratation von natürlichem, rehydratisiertem Cordierit "IND" bei 1.0 kbar, 400 und 500 °C. Die Experimente erfolgten mit 2 unterschiedlichen Korngrößenfraktionen; geschlossene Symbole ($\blacktriangle$) $\leq 40 \mu\text{m}$, offene Symbole ($\triangle$) $54 - 85 \mu\text{m}$. Die H_2O -Gehalte wurden optisch ermittelt. Der Fehlerbereich beträgt $\pm 0.1 \text{ Gew. \%}$. Die horizontalen Linien geben die Höhe der Gleichgewichtswassergehalte an. Die beiden Strichsignaturen sollen den unterschiedlichen Dehydratationsverlauf in Abhängigkeit von der Korngröße verdeutlichen.

4.3.3.2.2 Dehydratation unter Atmosphärendruck

Der natürliche Cordierit "COBO" - $\text{Na}_{0.07}(\text{Mg}_{1.92}\text{Fe}_{0.15})(\text{Si}_{4.93}\text{Al}_{4.02}\text{O}_{18})$ plus 1.39 Gew. % H_2O und 0.7 Gew. % CO_2 - konnte durch Tempern bei 420 °C nicht vollständig dehydratisiert werden.

In dem zuvor unbehandelten Cordierit reduzierte sich der ursprüngliche H_2O -Gehalt in den ersten 6 h auf 0.89 Gew. %, anschließend konnte der Wassergehalt nicht mehr weiter gesenkt werden (Abb. 4-30). Das gleiche Experiment mit Cordierit "COBO", der jedoch zuvor entgast und dann bei 2.0 kbar/500 °C auf 1.5 Gew. % H_2O rehydratisiert worden war, ergab einen ähnlichen Dehydratationsverlauf, jedoch mit permanent sinkenden H_2O -Gehalten. Aber auch in diesen Fall konnte Cordierit nicht vollständig entwässert werden. Nach 60 h Tempern wurden noch 0.71 Gew. % H_2O gefunden.

Die Daten dieser Experimente sind im Anhang in Tabelle A-18 zusammengefaßt.

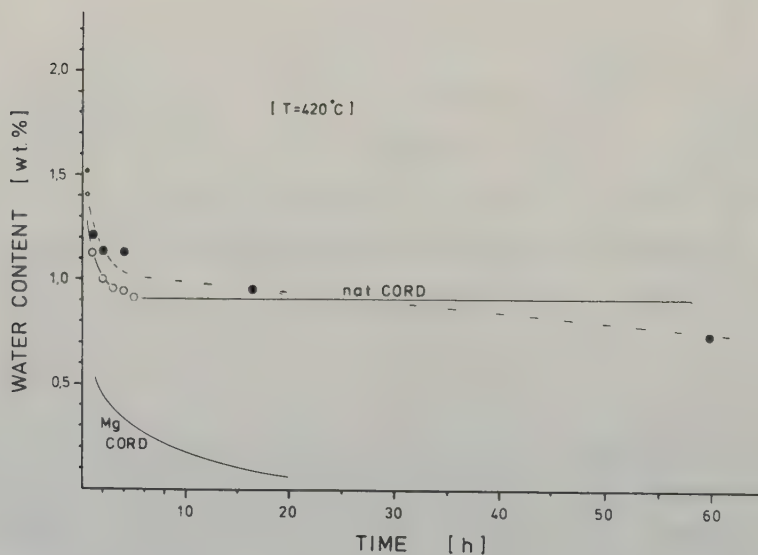


Abb. 4-30) Dehydratationsverlauf des natürlichen, zuvor unbehandelten Cordierits "COBO" (o, durchgezogene Linie) und des rehydratisierten, CO_2 -freien Cordierits (●) beim Tempern bei 1 bar 420 °C. Zum Vergleich der Dehydratationsverlauf von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit.

4.3.3.2.3 Dehydratation unter Argondruck, $P_{\text{tot}} = P_{\text{Ar}} \gg P_{\text{H}_2\text{O}}$

Unter Argondruck, $P_{\text{tot}} = P_{\text{Ar}} \gg P_{\text{H}_2\text{O}}$ wurde die Kinetik der Dehydratation von natürlichem unbehandeltem Cordierit "COB0" bei 2.0, 3.0 kbar; 400, 450 und 500°C untersucht. Bei keiner der genannten PT-Bedingungen konnte der Cordierit vollständig entwässert werden (Tab. A-19, im Anhang). In Abbildung (4-31) ist der Verlauf der Dehydratation bei 2.0kbar/450 °C dargestellt. Nach anfänglich starkem H_2O -Verlust bleibt der Wassergehalt wie bei der Dehydratation unter Atmosphärendruck über mehrere hundert Stunden konstant. Nach 430 h wurden noch 0.75 Gew. % H_2O (plus 0.4 % CO_2) in Cordierit analysiert. Dehydratationsversuche mit einer größeren Cordieritkornfraktion ($\leq 500 \mu\text{m}$) ergaben einen im Vergleich zum Ausgangswassergehalt nahezu unveränderten H_2O -Gehalt von 1.24 Gew. % (plus 0.6 Gew. % CO_2).

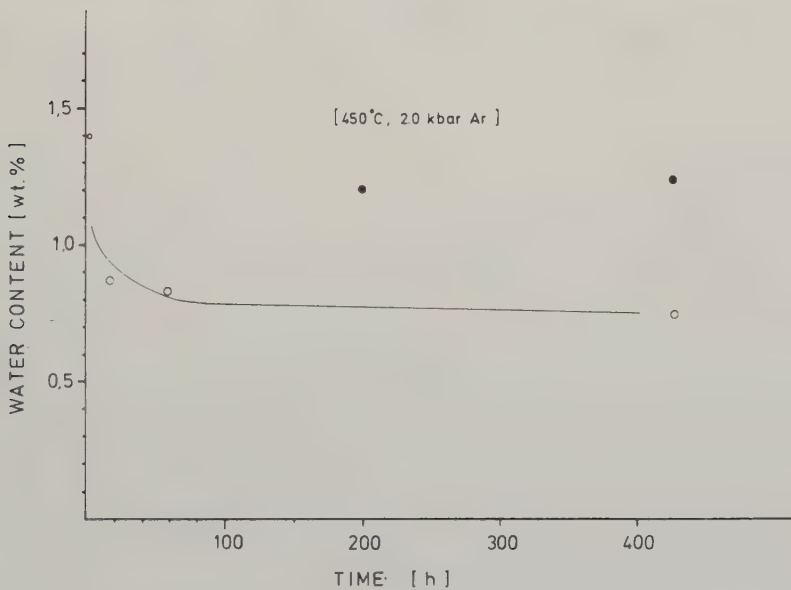


Abb. 4-31) Dehydratation von natürlichem Cordierit "COB0" bei 2.0 kbar Argondruck und 450 °C. Offene Kreise (o) entsprechen der Kornfraktion $\leq 40 \mu\text{m}$, geschlossene (●) einer ungemörsernten, groben Fraktion mit Kristallen $\leq 500 \mu\text{m}$.

4.3.4 Infrarot-Absorptionsbanden von H_2O und CO_2 in natürlichem Cordierit

In Abbildung 4-32 sind die IR-Spektren des natürlichen Cordierits "COB0" dargestellt. Spur (1) zeigt das Spektrum des unbehandelten Cordierits mit den Absorptionsbanden von H_2O Typ I (3689 cm^{-1}), Typ II (3574 und 3632 cm^{-1}) und von CO_2 (2350 cm^{-1}). Spur (2) zeigt das Spektrum, nachdem Cordierit bei 1200°C im Argonstrom zunächst entgast und anschließend bei $2.5 \text{ kbar}/550^\circ\text{C}/7$ Tage auf 1.5% H_2O rehydratisiert worden war. Dieser Cordierit ist CO_2 -frei und zeigt wie in Spektrum (1) deutlich ausgeprägte Absorptionsbanden von H_2O Typ I und II. Damit ist nachgewiesen, daß, während CO_2 beim Ausglühen aus dem Kanal getrieben wird, Natrium im Kanal an das Cordieritgerüst gebunden bleibt.

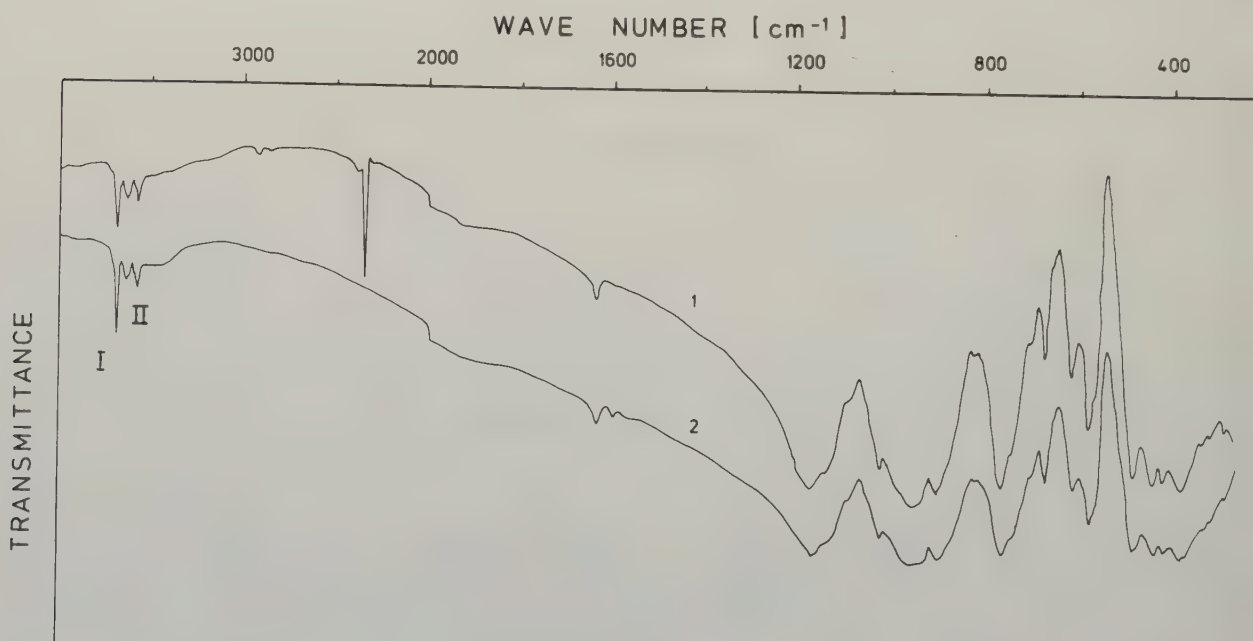


Abb. 4-32) Infrarot-Spektren von natürlichem Cordierit "COB0"

- 1) unbehandeltes, natürliches Ausgangsmaterial
- 2) CO_2 -freie, rehydratisierte Probe

Ebenso wie in Na-haltigem synthetischem Mg-Cordierit wird auch in natürlichem, zuvor unbehandeltem Cordierit die Absorptionsbande von H_2O Typ I durch Dehydratation stärker geschwächt als die von H_2O Typ II. Abbildung 4-33 a zeigt die H_2O und CO_2 Banden vor (1) und nach (2) einem Dehydratationsexperiment bei $420^\circ C$, 1 bar, 60 h. Während die Absorptionsbande von CO_2 unverändert bleibt (der CO_2 -Gehalt verringerte sich von 0.7 auf 0.5 Gew. %), kann der im Cordierit festgestellte H_2O -Verlust (von 1,39 % auf 0.9 Gew. %) direkt mit einer im Vergleich zu H_2O II deutlichen Schwächung der H_2O I Absorptionsbande korreliert werden. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei Cordierit gemacht, der in zwei unterschiedlichen Korngrößenfraktionen unter Argondruck bei 2.0 kbar, $450^\circ C$, 430 h dehydratisiert wurde (Abb.4-33 b). Während sich dabei in der gröberen Kornfraktion ($\leq 500 \mu m$, Spektrum 2) der H_2O -Gehalt nur geringfügig von 1.39 auf 1.24 Gew. % reduzierte (vgl. Abb. 4-31), wurde in der feinkörnigeren Probe nur noch 0.75 Gew. % H_2O (plus 0.4 Gew. % CO_2) analysiert. Die unterschiedlich hohen H_2O -Gehalte spiegeln sich in der Verschiebung der Intensitäten der IR-Banden von H_2O Typ I zu II wieder.

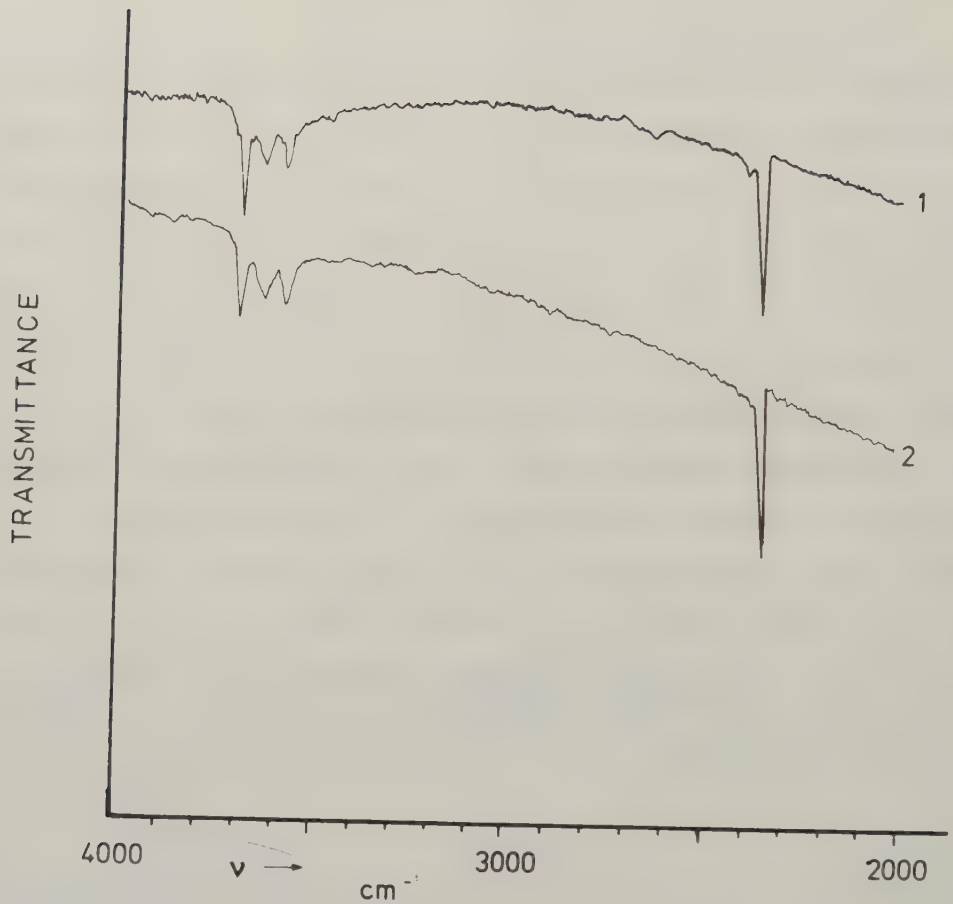


Abb 4-33 a) Vergleich der relativen Peakintensität der Absorptionsbanden von H_2O Typ I und II in natürlichem Cordierit "COB0" vor (1) und nach (2) 60-stündigem Tempern bei 1 bar 420 °C.

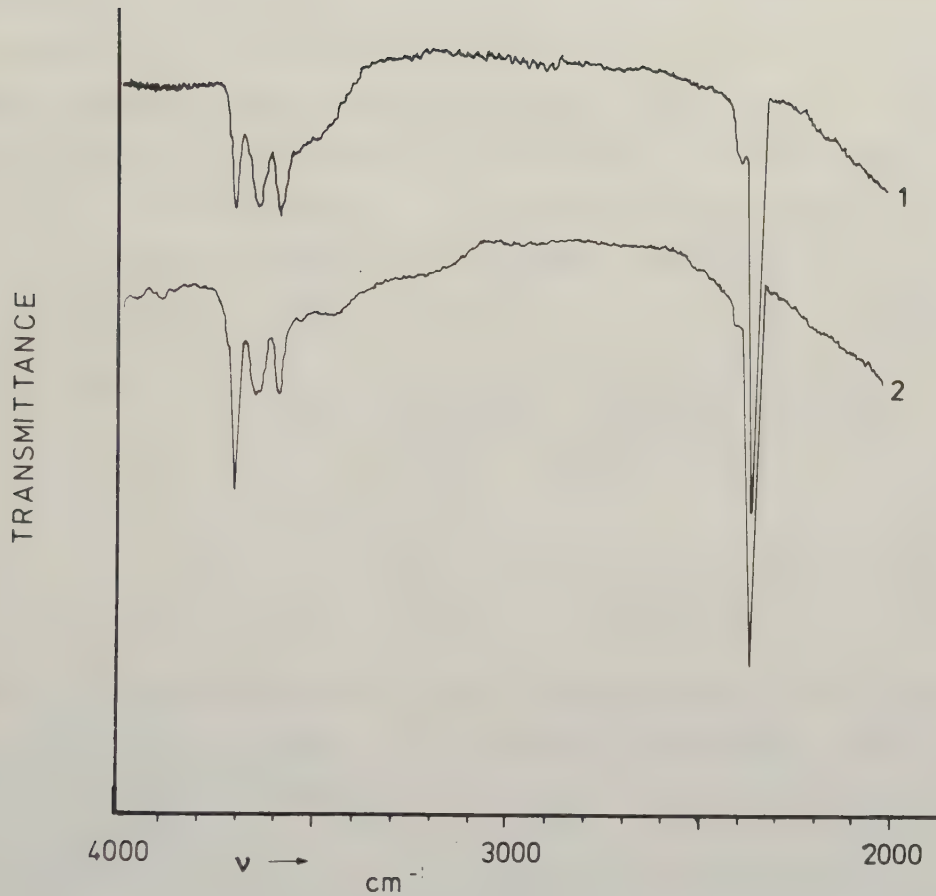


Abb. 4-33 b) Vergleich der IR-Absorptionsbanden von H_2O I und II in natürlichem Cordierit "COB0" nach partieller Dehydratation bei 2.0 kbar Argondruck, 450 °C, 430 h (vgl. Abb. 4-31). Teilspektrum (1) ist aus der feinkörnigen Probe, Korngröße $\leq 40 \mu\text{m}$, Teilspektrum (2) ist aus der gröberkörnigen Probe, Korngröße $\leq 500 \mu\text{m}$.

4.3.5 Der Abbau von natürlichem Cordierit

Das Abbauverhalten von natürlichem Cordierit ("IND" und "COB0") wurde sowohl mit zuvor unbehandeltem, als auch mit rehydratisiertem Cordierit untersucht. Die Ergebnisse aus diesen Experimenten unterscheiden sich prinzipiell nicht von denen mit synthetischen Mg-Cordieriten. Wiederum wurde im Beisein einer wässrigen Überschußgasphase ein schneller und metastabiler Abbau von Cordierit in Montmorillonit $\pm$ Chlorit beobachtet. Die Anwesenheit von CO_2 in der fluiden Phase ($X_{\text{CO}_2} = 0.5$) führte ebenfalls schnell zu vollständigem Abbau. Lediglich in den Experimenten, in denen Dehydratationsstudien ohne primäre wässrige Gasphase durchgeführt wurden, blieb der natürliche Cordierit über mehrere hundert Stunden metastabil erhalten.

5 Auswertung der Ergebnisse

5.1. Die Korrelation zwischen dem mittleren Brechungsindex und dem H₂O-Gehalt von Cordierit.

Über die Gladstone-Dale Gleichung (MANDARINO 1976)

$$K = \frac{n - 1}{d} = \frac{k_1 \cdot p_1}{100} + \frac{k_2 \cdot p_2}{100} + \frac{k_n \cdot p_n}{100} \quad (5-1)$$

K = spez. Brechungsenergie der Phase

n = mittlerer Brechungsindex

d = Dichte

k = spez. Brechungsenergie der Komponente i

p = Gew. % der Komponente i

wurden die theoretischen mittleren Brechungsindizes von H₂O-freien (n_{mo}) und von H₂O-haltigen (n_m) Cordieriten berechnet (Tab. 5.1) und mit den tatsächlich gemessenen Werten aus den Kapiteln 4.1.1, 4.2.1, 4.3.1 verglichen.

Die beobachteten n_{mo} -Werte der synthetischen Mg-Cordierite "CL 2, CL 3, CL 4" und der synthetischen Na-haltigen Mg-Cordierite mit 0.04 bzw. 0.05 Na p.F.E. stimmen sehr gut mit den berechneten n_{mo} -Werten für wasserfreie Cordierite - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ und $Na_{0.05}Mg_2Al_{4.05}Si_{4.95}O_{18}$ - überein. Differenzen zwischen den beobachteten und den auf der Basis der Mikrosondenanalysen berechneten n_{mo} -Werten ergeben sich zwangsläufig aus den Abweichungen der Analysen von der theoretischen bzw. tatsächlichen Cordieritzusammensetzung. Die unterschiedlichen n_{mo} -Werte der Cordierite "IND" und "CL 1" lassen sich so erklären.

Da sich bei der Hydratation von Cordierit weder der Gerüstchemismus noch das Volumen (MIRWALD 1982 c, ARMBRUSTER & Bloss 1982, diese Untersuchung) verändern und da die spezifischen Brechungsenergien k_i additiv sind, muß sich der Brechungsindex von Cordierit durch das aufgenommene H₂O linear um den prozentualen Anteil der spezifischen Brechungsenergie von Wasser erhöhen. Eine Korrelationsgerade zwischen dem mittleren Brechungsindex und dem H₂O-Gehalt muß daher ihren

Tabelle 5.1 Vergleich der beobachteten und berechneten mittleren Brechungsindizes H_2O -freien Cordierite
Berechnungen über die GLADSTONE - DALE Gleichung

chem. Komponenten	Molgewicht (g/Mol)	k	synthetischer Mg-Cordierit				synthetischer Na-haltiger Mg-Cordierit		natürlicher Cordierit "IND"		
			Mg-Cordierit	CL 1	CL 2	CL 3	CL 4	Mg-Cordierit 0.05 Na p.F.E		0.04	
SiO ₂	60.085	0.208	5.000	5.060	4.960	4.930	4.960	4.950	4.890	4.900	5.010
Al ₂ O ₃	101.962	0.214	2.000	1.960	2.001	2.030	2.020	2.025	2.050	2.050	1.980
MgO	40.303	0.200	2.000	2.010	2.020	2.040	2.030	2.000	2.050	2.050	1.940
FeO	71.846	0.188									0.100
Na ₂ O	61.979	0.190		0.005	0.001	0.005	0.005	0.025	0.025	0.020	0.020
H ₂ O	18.015	0.340									
Volumen (Å ³)			1550.000	1549.600	1550.100	1549.900	1548.400	1550.000	1550.100	1549.000	1550.700
Molvolumen (cm ³)			233.391	233.331	233.376	233.376	233.150	233.391	233.406	233.241	233.497
Molgewicht (g/Mol)			584.955	588.763	585.379	585.730	585.600	586.040	587.008	586.241	589.013
Dichte (g/cm ³)			2.506	2.523	2.508	2.509	2.512	2.511	2.515	2.515	2.523
n _m beobachtet				1.5224	1.5238	1.5240	1.5237		1.5247	1.5248	1.5255
n _m berechnet			1.5238	1.5272	1.5242	1.5254	1.5249	1.5247	1.5255	1.5255	1.5265

Ursprung im n_{mo} -Wert haben. Da dies für gemessene Werte im allgemeinen nicht der Fall ist (in dieser Arbeit trifft das nur für die Ausgleichsgerade durch die Datenpaare von dem Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. zu), wurden bei der Berechnung der einzelnen Korrelationsgeraden die n_{mo} -Werte, wie in der Arbeit von MEDENBACH et al. (1980), jeweils 150-fach gewertet. Die damit verbundene Manipulation der d_{H_2O}/d_n Abhängigkeit ist nur gering.

Im einzelnen ergaben sich dann folgende Korrelationsgeraden:

für reine Mg-Cordierite

$$CL\ 1\ H_2O\ (Gew.\ \%) = 111.794 * n_m - 170.196 \pm 0.13\ \% \quad (5-2)$$

$$CL\ 2\ H_2O\ (Gew.\ \%) = 111.619 * n_m - 170.086 \pm 0.10\ \% \quad (5-3)$$

$$CL\ 3\ H_2O\ (Gew.\ \%) = 113.097 * n_m - 172.359 \pm 0.10\ \% \quad (5-4)$$

Zusammengefaßt und umformuliert (MEDENBACH et al. 1980) ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} H_2O\ (Gew.\ \%) &= (n_m - n_{mo}) / (1/m) \\ &= \Delta n_m / 0.0089 \\ m &= \text{gemittelte Steigung aus 5-2 bis 5-4} \end{aligned} \quad (5-5)$$

Für Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. wurde folgende Gerade berechnet:

$$\begin{aligned} H_2O\ (Gew.\ \%) &= 118.301 * n_m - 180.373 \pm 0.07\ \% \\ &= \Delta n_m / 0.0085 \end{aligned} \quad (5-6)$$

Für natürlichen Cordierit "IND" wurde folgende Gerade bestimmt:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O (Gew. \%)} &= 110.196 * n_m - 168.062 \pm 0.12 \% \\ &= \Delta n_m / 0.0091 \end{aligned} \quad (5-7)$$

Ausgehend von den berechneten n_{m0} -Werten wurden für Mg-Cordierit, Mg-Cordierit mit 0.05 Na p.F.E. und für den natürlichen Cordierit "IND" die theoretischen $d_{\text{H}_2\text{O}}/d_n$ Abhängigkeiten berechnet:

für Mg-Cordierit

$$\text{H}_2\text{O (Gew. \%)} = 114.942 * n_m - 175.149 \quad (5-8)$$

für Cordierit mit 0.05 Na

$$\text{H}_2\text{O (Gew. \%)} = 117.647 * n_m - 179.376 \quad (5-9)$$

für Cordierit "IND"

$$\text{H}_2\text{O (Gew. \%)} = 109.890 * n_m - 167.747 \quad (5-10)$$

Diese Korrelationsgeraden stimmen ausgezeichnet mit den in dieser Arbeit aus beobachteten Daten bestimmten Geraden überein (Abb. 5-1, vgl. Gleichungen 5-2 bis 5-7). Dies und die annähernd gleiche $d_{\text{H}_2\text{O}}/d_n$ Abhängigkeit der verschiedenen Cordierite implizieren, daß das Hydratationsverhalten chemisch unterschiedlicher Cordierite in bezug auf die Änderung des mittleren Brechungsindex gleich ist. Es ergeben sich in dieser Beziehung also auch keine Unterschiede zwischen den Wassertypen I und II.

Die Beziehung zwischen dem mittleren Brechungsindex und dem H_2O -Gehalt von Cordierit ist zuvor schon mehrfach untersucht worden (SCHREYER & YODER 1964, LEPEZIN et al. 1976, MEDENBACH et al. 1980, BLOSS & ARMBRUSTER 1982, MIRWALD 1982 c). SCHREYER & YODER waren die ersten, die auf die Linearität zwischen dem Brechungsindex und dem H_2O -Gehalt hinwiesen. Berechnet man aus deren Datenpunkten

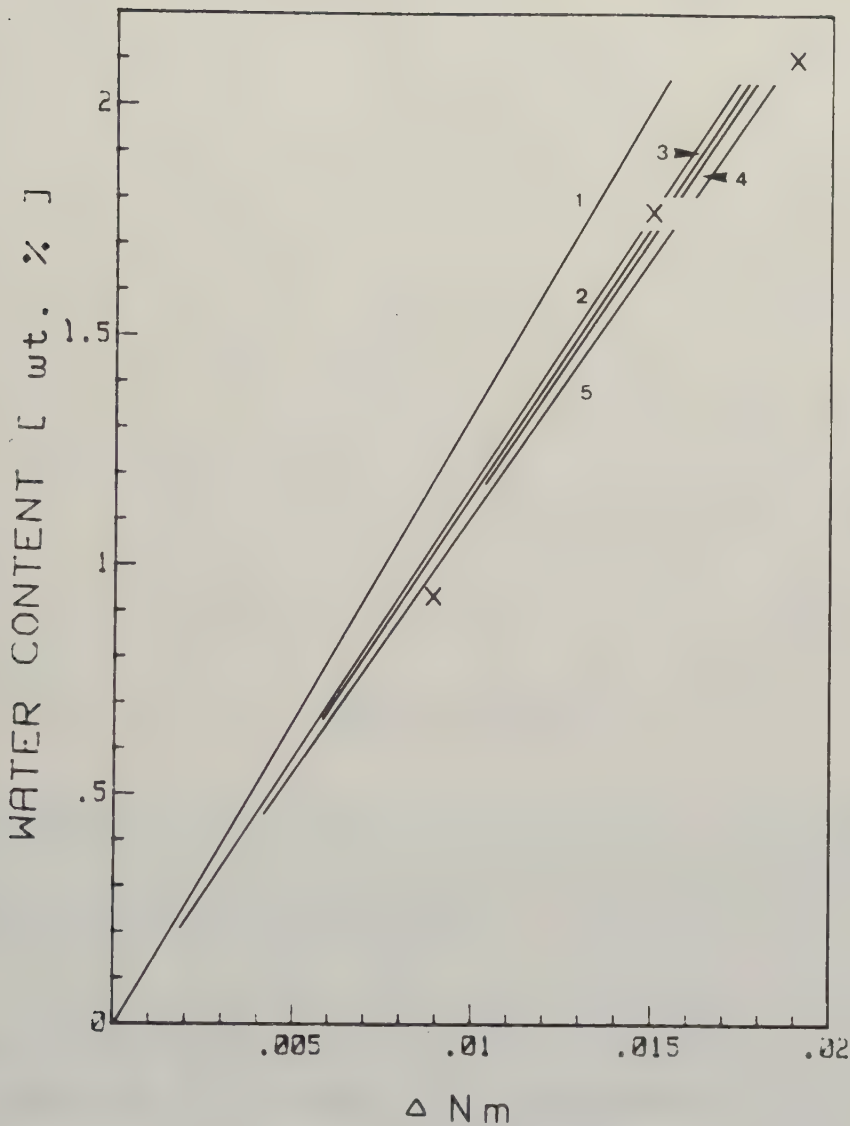


Abb. 5-1) Vergleich der theoretischen und der tatsächlich beobachteten Korrelation zwischen dem H_2O -Gehalt und der Änderung des mittleren Brechungsindex ($n_m - n_{m0} = \Delta n_m$) von Cordierit. Die Geraden sind wie folgt charakterisiert: 1) synthetischer Mg-Cordierit nach Medenbach et al. (1980), 2) synthetischer Na-haltiger Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. (diese Arbeit), 3) synthetischer Mg-Cordierit (diese Arbeit), 4) berechnete Korrelation für Mg-Cordierit nach Gladstone-Dale, 5) natürlicher Cordierit "IND" (diese Arbeit). Die Kreuze X stellen die Werte von SCHREYER & YODER (1964) dar.

0.92 (Gew. % H ₂ O)	$n_m =$	1.532	$\Delta n_m =$	0.009
1.77 % H ₂ O		1.538		0.015
2.10 % H ₂ O		1.541		0.019

$$n_{mo} = 1.523$$

die Ausgleichsgerade, so ergibt sich ohne Wichtung des n_{mo} -Wertes:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O (Gew. \%)} &= 118.174 * n_m - 190.023 \\ &= \Delta n_m / 0.0085 \end{aligned} \quad (5-11)$$

Mit Wichtung des n_{mo} -Wertes ergibt sich:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O (Gew. \%)} &= 115.767 * n_m - 176.320 \\ &= \Delta n_m / 0.0086 \end{aligned} \quad (5-12)$$

Diese Geradengleichungen stimmen gut mit den in dieser Arbeit bestimmten Korrelationen überein (s. Abb. 5-1, vgl. Gleichung 5-5).

LEPEZIN et al. (1976) untersuchten die Beziehung zwischen dem mittleren Brechungsindex und dem H₂O-Gehalt natürlicher Cordierite mit unterschiedlichen Mg-, Fe-, Mn-Gehalten und formulierten drei Gleichungen, um den H₂O-Gehalt zu berechnen. Alle drei Gleichungen haben eine deutlich größere d_{H_2O}/d_n Abhängigkeit als in dieser Arbeit ermittelt.

$$\text{H}_2\text{O (Gew. \%)} = 132.933 * n_m - 202.722 \quad (5-13)$$

$$\text{H}_2\text{O (Gew. \%)} = 132.979 * n_m - 0.044 F - 202.666 \quad (5-14)$$

$$\text{H}_2\text{O (Gew. \%)} = 133.333 * \Delta n_m \quad (5-15)$$

Gleichung 5-13 gilt für synthetischen Mg-Cordierit und wurde aus den drei Datenpunkten der hydratisierten Proben von SCHREYER & YODER (1964) berechnet, ohne daß jedoch der n_{mo} -Wert (1.523) berücksichtigt wurde. Folglich ergibt sich aus der ohnehin auf zu wenigen Datenpunkten

gestützten Gleichung 5-13 für wasserfreien Cordierit ein n_{mo} -Wert von 1.525 statt 1.523 (wie bei SCHREYER & YODER (1964) angegeben) und insgesamt eine Ausgleichsgerade mit zu großer d_{H_2O}/d_n Abhängigkeit. Gleichung 5-14 gilt für natürliche Cordierite mit unterschiedlichen, aber bekannten Mg-, Fe-, Mn-Verhältnissen (F-Werten). Dazu wurde zunächst die Änderung des Brechungsindex als Funktion des F-Werts bestimmt, die resultierende Funktion wurde dann mit Gleichung 5-13 zu Gleichung 5-14 kombiniert. Mit Gleichung 5-15 sollten die H_2O -Gehalte natürlicher Cordierite mit unbekannten F-Werten bestimmt werden. Dazu wurden verschiedene natürliche Cordierite bei 1100 °C / 10^{-4} Torr 30 h entgast und die Brechungsindizes vor und nach dem Glühen gemessen. Gleichung 5-15 wurde dann aus den resultierenden n_m und den analysierten H_2O -Gehalten berechnet. Bei diesem Vorgehen wurden jedoch weder der Einfluß von CO_2 (ARMBRUSTER & BLOSS 1982, ARMBRUSTER 1985a), noch der Einfluß von Alkalien (FOLINSBEE 1941) auf den Brechungsindex berücksichtigt. Nach dem derzeitigen Wissensstand kann daher keine der drei genannten Gleichungen benutzt werden, um aus dem mittleren Brechungsindex von Cordierit den H_2O -Gehalt zu bestimmen.

Von MEDENBACH et al. (1980) wurde die Korrelation zwischen dem mittleren Brechungsindex und dem H_2O -Gehalt von synthetischem Mg-Cordierit mit folgender Gleichung angegeben:

$$\begin{aligned} H_2O \text{ (Gew. \%)} &= 131.234 * n_m - 199.975 \\ &= \Delta n_m / 0.00762 \end{aligned} \quad (5-16)$$

Werden die H_2O -Gehalte der Na-freien Mg-Cordierite, die im Rahmen dieser Arbeit hydratisiert worden sind, jedoch über diese Gleichung berechnet, so ergeben sich stets höhere optisch ermittelte H_2O -Gehalte als bei entsprechend coulometrisch bestimmten. Dies trifft sogar auf Proben zu, bei denen röntgenographisch bereits Abbau von Cordierit in andere, höher H_2O -haltige Phasen, z.B. metastabil in Montmorillonit, deutlich erkennbar ist. In diesem Fall setzt sich der coulometrisch bestimmte H_2O -Gehalt natürlich aus dem Wasser des Cordierits und der Abbauphase zusammen. Ermittelt man über die Optik dennoch höhere H_2O -Gehalte in Cordierit, so muß die angewandte Korrelationsgleichung

eine zu hohe d_{H_2O}/d_n Steigung haben (s. Abb. 5-1). Da die Experimente und die Auswertung der Daten, die zu der Gleichung 5-16 geführt haben, ebenfalls am Institut für Mineralogie, Bochum durchgeführt worden sind und die alten Daten noch vorhanden sind, kann das Zustandekommen dieser Beziehung nachvollzogen werden. Es wurden zwei Faktoren ermittelt, die für die Diskrepanz der früheren Daten gegenüber den in dieser Arbeit gewonnenen verantwortlich sind. Zunächst muß ein struktureller Faktor berücksichtigt werden. Im PT-Bereich bis 20 kbar, 800 °C wurden von MIRWALD (1982 a, b, c) für synthetischen Mg-Cordierit drei druckabhängige Cordierit-Polytypen beobachtet, eine Tiefdruck-Polytype (LP) und zwei Hochdruck-Polytypen (HP1 und HP2, s. Kap. 1.1.1, Abb. 1-4). In bezug auf die d_{H_2O}/d_n Abhängigkeit unterscheiden sich die LP und die HP1-Polytypen darin, daß d_{H_2O}/d_n (LP) $\ll$ d_{H_2O}/d_n (HP1) ist (Abb. 5-2).

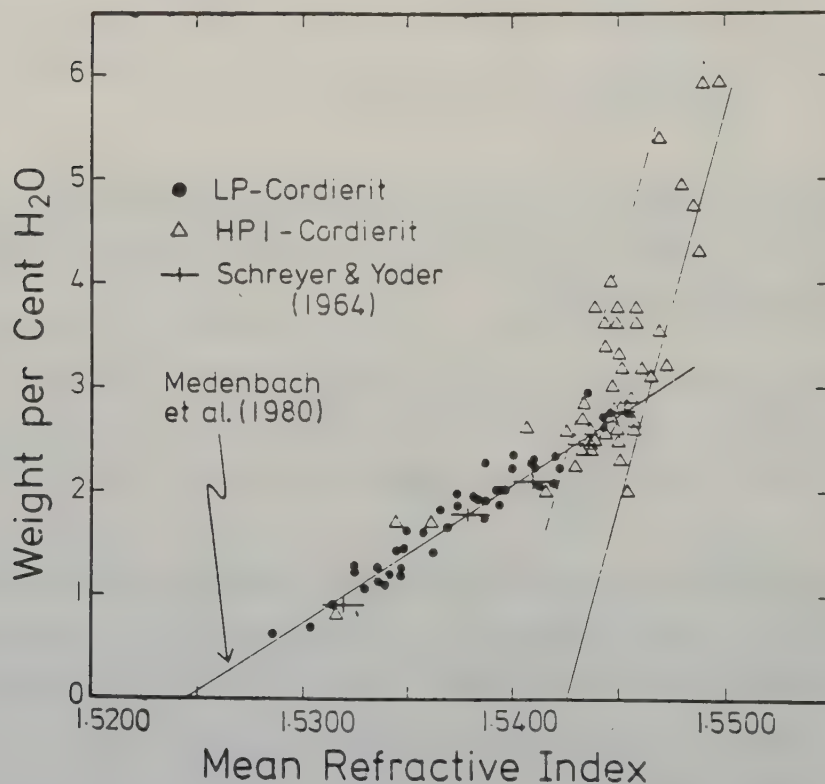


Abb. 5-2) Der mittlere Brechungsindex von wasserhaltigen Mg-Cordieriten aufgegliedert nach den Polytypen LP und HP₁. (Die Abbildung ist entnommen aus MIRWALD 1982 c)

In der Untersuchung von MEDENBACH et al. (1980) wurde ein Teil der Proben (alle Proben von Cordierit I) im PT-Bereich der Niederdruck-Polytype (LP) auf Gleichgewichtswassergehalte zwischen 1 und 2 Gew. % hydratisiert, die Proben von Cordierit II wurden dagegen unter den höheren PT-Bedingungen der HP1-Polytype auf Gleichgewichtswassergehalte zwischen 2 und 3 Gew. % H_2O hydratisiert. Nach dem damaligen Wissensstand auch gerechtfertigt, wurde dann jedoch nur eine Ausgleichsgerade durch alle Punkte berechnet, ohne daß die unterschiedliche Natur der beiden Datensätze erkannt worden war. Daher ergibt sich zwangsläufig eine zu hohe d_{H_2O}/d_n Abhängigkeit für die Cordierite (Cordierit I), welche unter den niedrigen PT-Bedingungen der LP-Polytype hydratisiert worden sind. Dies ist in Abbildung 5-3 dargestellt. Einen ersten Hinweis auf die unterschiedliche d_{H_2O}/d_n Abhängigkeit in den P-T Feldern dieser beiden Cordierit-Polytypen gaben die Autoren jedoch auch schon selbst, indem sie durch die beobachteten Datenpunkte ein Polynom zweiten Grades berechneten. Die resultierende Kurve zeigt dann auch im Bereich der Cordierit I-Datenpunkte eine deutlich geringere Steigung als im Bereich der Cordierit II-Datenpunkte.

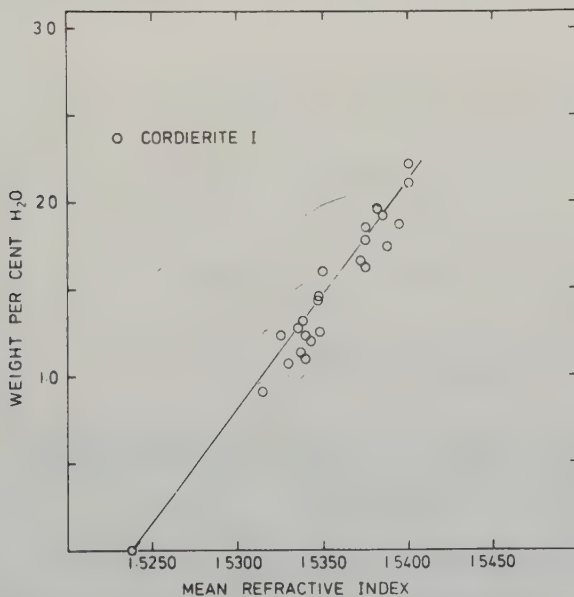


Abb.5-3) Verlauf der von Medenbach et al. (1980) berechneten Korrelationsgeraden durch die Datenpunkte der bei niedrigen Drucken hydratisierten Mg-Cordierite I. Für die dargestellten Punkte hat die eingezeichnete Gerade eine zu große Steigung.

Die von MIRWALD (1982 c) beobachteten zusätzlichen temperaturabhängigen Tiefdruck-Polytypen (LT-LP, MT-LP, HT-LP) zeigen dagegen, wie sich aus den Daten der hier vorgelegten Arbeit ergab, keinen Einfluß auf die d_{H_2O}/d_n Abhängigkeit von synthetischem Mg-Cordierit.

Als zweiter Faktor für die Diskrepanz muß ein analysetechnisches Problem angesprochen werden. Es konnte nachgewiesen werden, daß im Vergleich zur derzeitigen Analysetechnik vor 5 bis 10 Jahren - im Zeitraum zwischen 1975 und 1979 wurden die H_2O -Gehalte der von MEDENBACH et al. (1980) benutzten Proben coulometrisch analysiert - das H_2O -Analysegerät systematisch zu hohe H_2O -Gehalte geliefert hatte. In Abbildung 5-4 sind aus der Arbeit von MEDENBACH et al. (1980) Datenpunkte von Cordierit I dargestellt, dessen H_2O -Gehalte in drei verschiedenen Zeiträumen analysiert wurden (1) März 75, (2) Juni 76, (3) August 79. Unter Berücksichtigung des n_{mo} -Wertes (nur 1-fach gewichtet) ergeben sich für die drei Punktescharen Ausgleichsgeraden mit jeweils unterschiedlicher Steigung.

$$H_2O_{(1)} \text{ (Gew. \%)} = 130.669 * n_m - 199.095 \quad (5-17)$$

$$= \Delta n_m / 0.00765$$

$$H_2O_{(2)} \text{ (Gew. \%)} = 126.223 * n_m - 192.332 \quad (5-18)$$

$$= \Delta n_m / 0.00792$$

$$H_2O_{(3)} \text{ (Gew. \%)} = 114.563 * n_m - 174.550 \quad (5-19)$$

$$= \Delta n_m / 0.00873$$

Die Steigung der Ausgleichsgeraden nimmt dabei mit zunehmender Analyseaktualität ab, d.h. für Proben mit gleichem n_m müssen zu verschiedenen Zeiten unterschiedliche H_2O -Gehalte analysiert worden sein. Der Vergleich alter (Cordierit I, Medenbach et al. 1980) und neuerer (Cordierit CL 2, diese Untersuchung) Proben mit gleichen n_{mo} -Wert (1.5238) ergibt dann auch tatsächlich, daß bei Cordieriten mit gleichem Brechungsindex (bzw. gleichem n_m) die coulometrisch bestimmten H_2O -Gehalte von Cordierit I stets höher sind als die von Cordierit CL 2 (Abb. 5-5).

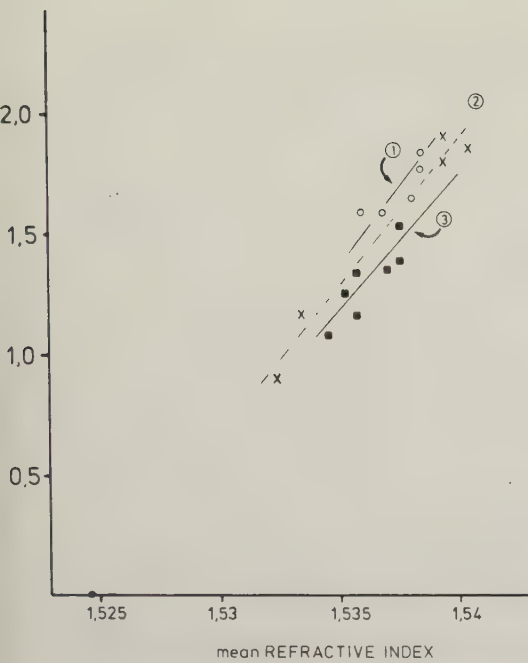


Abb. 5-4

Verlauf der Ausgleichsgeraden durch die Analysedaten von Cordieriten aus der Untersuchung von Medenbach et al. (1980), deren H_2O -Gehalte zu verschiedenen Zeiten coulometrisch bestimmt wurden.

- 1) März 75 (o)
- 2) Juni 76 (x)
- 3) August 79 (■)

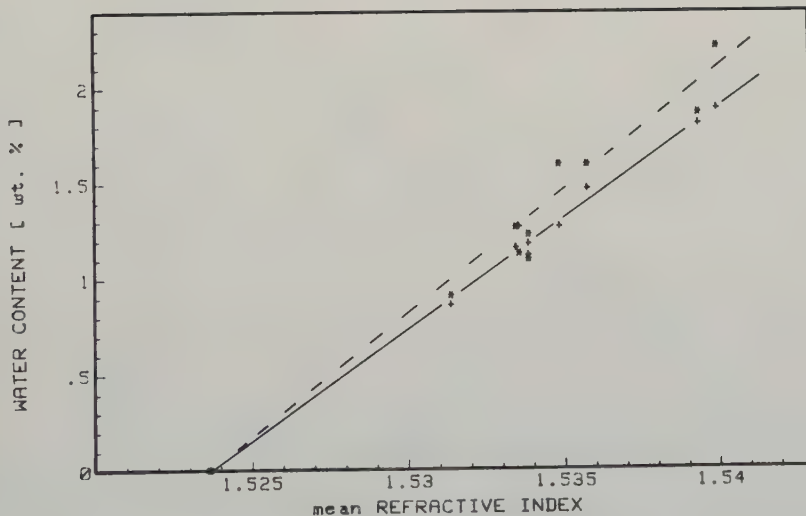


Abb. 5-5) Vergleich alter (*, C I) und neuerer (+, CL 2) H_2O -Analysen von Cordieriten mit gleichem n_{m0} (1.5238) und gleichem Δn_m . Für die neueren Analysedaten ergibt sich eine deutlich flachere Steigung der Ausgleichsgeraden als für die alten.

Die für diese beiden Datensätze berechneten Ausgleichsgeraden lauten:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O (C I) (Gew. \%)} &= 131.091 * n_m - 199.815 \\ &= \Delta n_m / 0.00762 \end{aligned} \quad (5-20)$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O (CL 2) (Gew. \%)} &= 116.329 * n_m - 177.258 \\ &= \Delta n_m / 0.00862 \end{aligned} \quad (5-21)$$

Von 7 noch vorhandenen alten Cordieritproben von Cordierit I der Autoren Medenbach et al. wurden die H₂O-Gehalte im Rahmen dieser Untersuchung erneut coulometrisch bestimmt. Bei der neuen Analyse wurden bei 6 der Proben z.T. drastisch niedrigere Wassergehalte analysiert (Abb. 5-6).

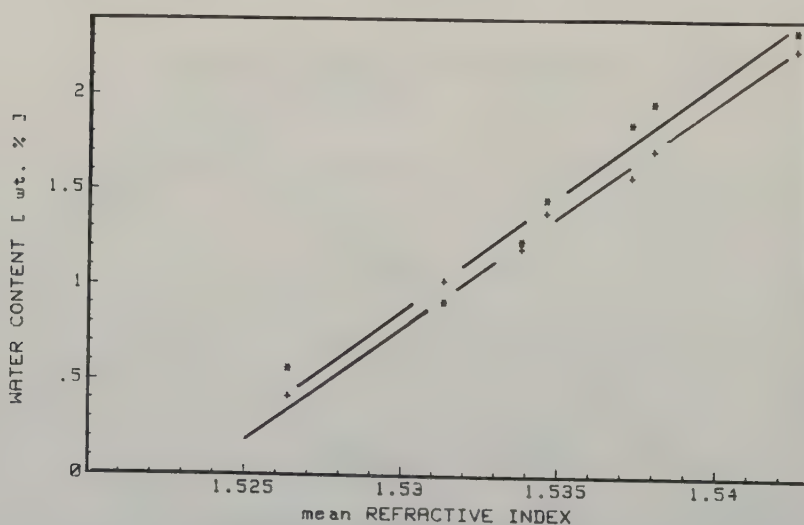


Abb. 5-6) Vergleich von alten (*) und erneut (+) bestimmten H₂O-Analysen an den jeweils gleichen Proben von Cordierit C I.

Die resultierenden Ausgleichsgeraden (n_{m0} -Wert einfach gewichtet) verdeutlichen dies wiederum durch unterschiedliche Steigungen.

$$\text{H}_2\text{O} \text{ (alt) (Gew \%)} = 123.741 * n_m - 188.485 \quad (5-22)$$

$$= \Delta n_m / 0.0081$$

$$\text{H}_2\text{O} \text{ (neu) (Gew.\%)} = 114.912 * n_m - 175.041 \quad (5-23)$$

$$= \Delta n_m / 0.0087$$

Aus den jeweils unterschiedlichen Steigungen der in den Beispielen berechneten Ausgleichsgeraden durch die alten bzw. neuen Datensätze geht klar hervor, daß die Hauptursache für die zu große $d_{\text{H}_2\text{O}}/d_n$ Abhängigkeit der von MEDENBACH et al.(1980) formulierten Korrelationsgeraden in der damals schlechteren Analysetechnik liegt. Während heute im Analysebetrieb Blindwerte von 0 - 3 üblich sind (diese niedrigen Blindwerte kommen heute nur deshalb zustande, weil das Analysegerät durch bauliche Veränderungen im Verlauf der Jahre kontinuierlich weiterentwickelt wurde, s. Kap. 2.3), lagen diese damals bei Werten von mehreren 100 (KUBILUN, pers.Mitt. 1985). Damit und auf Grund der unterschiedlichen $d_{\text{H}_2\text{O}}/d_n$ Abhängigkeiten in den PT-Feldern der LP- und der HP1-Polytypen von Cordierit lassen sich die unterschiedlichen Korrelationsgeraden aus der Arbeit von MEDENBACH et al. (1980) und aus dieser Arbeit hinreichend erklären.

Schließlich muß noch auf einige Schlußfolgerungen aus der Arbeit von BLOSS & ARMBRUSTER (1982) eingegangen werden, welche nach den neuen, hier vorgestellten Daten nicht mehr haltbar sind. Von BLOSS & ARMBRUSTER (1982) wurden für CO_2 und H_2O in Cordierit neue Gladstone-Dale Konstanten ($k_{\text{H}_2\text{O}} = 0.298$, $k_{\text{CO}_2} = 0.273$) berechnet, die deutlich von denen von MANDARINO (1976) ($k_{\text{H}_2\text{O}} = 0.34$, $k_{\text{CO}_2} = 0.211$) und von LARSON (1921) ($k_{\text{H}_2\text{O}} = 0.34$, $k_{\text{CO}_2} = 0.217$) abweichen. Diese Differenzen werden von BLOSS & ARMBRUSTER (1982) mit der besonderen Polarisierung der Elektronenhüllen der H_2O - und der CO_2 -Moleküle in den Cordieritkanälen begründet, die im Vergleich zu der Polarisierung der H_2O - und CO_2 -Elektronenhüllen in den von MANDARINO untersuchten Substanzen (Tutton's salts, WINCHELL & WINCHELL 1964) deutlich unter-

schiedlich ist. Im Rahmen der hier vorgelegten Untersuchung konnte nachgewiesen werden, daß die Neuberechnung der K_{H_2O} -Konstante nicht erforderlich war.

Die Untersuchung von BLOSS & ARMBRUSTER (1982) erfolgte an natürlichem, zuvor entgastem WHITE WELL-Cordierit (PRYCE 1973),



der bei 600 °C und 0.5, 2.0, 4.0, 6.0 kbar (28 Tage) auf unterschiedlich hohe Gleichgewichtswassergehalte rehydratisiert worden war. Die H_2O -Gehalte dieser Cordierite wurden nicht analytisch, sondern nur durch Messung der Brechungsindizes und Anwendung der von MEDENBACH et al. (1980) formulierten Gleichung (5-16) bestimmt, die Brechungsindizes selbst n_α , n_β , n_γ wurden am Spindeltisch gemessen. n_m ergibt sich aus $(n_\alpha \cdot n_\beta \cdot n_\gamma)^{1/3}$ (BLOSS 1981). Da jedoch aus den vorgenannten Gründen die von MEDENBACH et al. (1980) formulierte Gleichung eine zu große Steigung hat, müssen die von BLOSS & ARMBRUSTER (1982) nur optisch ermittelten Gleichgewichtswassergehalte zu hoch sein. Die aus den Brechungsindexmessungen von BLOSS & ARMBRUSTER (1982) resultierenden Δn_m -Werte für 0.5, 2.0, 4.0 kbar/600 °C stimmen dagegen sehr gut mit den bei diesen PT-Bedingungen in der vorliegenden Arbeit ermittelten Δn_m -Werten für synthetischen Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. überein (Tab. 5.2). Daher erscheint es sinnvoll, die für diesen Cordierit gültige Korrelationsgleichung (5-6) zu benutzen, um die verschiedenen Gleichgewichtswassergehalte des WHITE WELL-Cordierits aus den von BLOSS & ARMBRUSTER (1982) bestimmten n_m -Daten zu berechnen. Dies führt dann auch zu entsprechend niedrigeren H_2O -Gehalten.

Tabelle 5.2 Brechungsindizes und Gleichgewichtswassergehalte von WHITE WELL-Cordierit.

Temperatur °C	Druck kbar	BLOSS & ARMBRUSTER (1982)			diese Untersuchung 0.04 Na p.F.E		White Well coul. best
		n_m	n_m	H_2O -Gehalt Gew. %	n_m	H_2O -Gehalt Gew. %	H_2O -Gehalt Gew. %
		$n_{m0} = 1.5255$					
600	0.5	1.5335	0.0080	1.05	0.0072	0.85	
600	2.0	1.5385	0.0130	1.68	0.0134	1.58	
600	4.0	1.5425	0.0170	2.34	0.0176	2.07	2.04
600	6.0	1.5450	0.0195	2.56		2.29	

Von MIRWALD (1983 pers. Mitt.) wurden ebenfalls Hydratationsexperimente an entgasten WHITE WELL-Cordieriten durchgeführt, wobei für 4.0 kbar/600 °C ein Gleichgewichtswassergehalt von 2.04 Gew.% H₂O coulometrisch bestimmt wurde. Dieser Wert stimmt auch sehr gut mit dem über die Gleichung 5-6 neu berechnetem H₂O-Gehalt (2.07 %) überein.

Zur Berechnung ihrer neuen Gladstone-Dale Konstante k_{H_2O} hatten BLOSS & ARMBRUSTER (1982) die Gladstone-Dale Gleichung (MANDARINO, 1976) umformuliert und nach k_{H_2O} aufgelöst.

$$K_{CORD} = \frac{n_{mo}-1}{d} = \frac{k_1 \cdot p_1}{100} + \frac{k_2 \cdot p_2}{100} + \frac{k_n \cdot p_n}{100} \quad (5-24)$$

$$K_{CORD, x \% H_2O} = \frac{n_m-1}{d(xH_2O)} \quad (5-25)$$

$$k_{H_2O} = (K_{CORD, xH_2O} - K_{CORD}) \cdot \frac{100-x}{100} / \frac{xH_2O}{100} \quad (5-26)$$

Aus Gleichung 5-26 geht hervor, daß der berechnete k_{H_2O} -Wert um so kleiner wird, je höher der H₂O-Gehalt bei konstantem n_m ist (weil $K_{CORD, x \% H_2O}$ (5-25) kleiner wird). Daher mußten die Berechnungen von BLOSS & ARMBRUSTER zu einem zu niedrigen k_{H_2O} -Wert führen. Setzt man jedoch in die Gleichung 5-26 die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten n_m -H₂O Datenpaare ein, so wird der von MANDARINO (1976) und LARSON (1921) berechnete alte k_{H_2O} -Wert von 0.34 bestätigt.

Dieser ursprüngliche k_{H_2O} -Wert wird auch durch Untersuchungen von PANKRATH (1984) gestützt, der die Korrelation zwischen dem mittleren Brechungsindex und dem H₂O-Gehalt von synthetischem Beryll untersucht hat und die folgende Gleichung für den Zusammenhang zwischen H₂O-Gehalt und mittleren Brechungsindex angibt:

$$H_2O \text{ BERYLL (Gew \%)} = \Delta n_m / 0.0083 \quad (5-27)$$

Da Beryll und Cordierit strukturell sehr nahe verwandt sind (BYSTRÖM 1942), sollte der Einfluß der in die Kanäle von Beryll eingebauten H₂O-Moleküle auf dessen Brechungsindex von den gleichen Parametern

abhängen wie bei Cordierit, d.h. auch die Polarisierung der Elektronenhüllen von H_2O in den Beryllkanälen sollte ähnlich wie in Cordierit sein. Am Beryll müßte also die Gültigkeit der von BLOSS & ARMBRUSTER (1982) neu berechneten k_{H_2O} -Konstanten auf unabhängigem Wege überprüfbar sein. Berechnet man nach der Gladstone-Dale Beziehung die theoretische Korrelation zwischen dem Brechungsindex und dem H_2O -Gehalt von Beryll, so ergibt sich mit den K_{H_2O} -Werten von MANDARINO (1976)

$$H_2O \text{ (Gew. \%)} = \Delta n_m / 0.0087 . \quad (5-28)$$

Mit dem von BLOSS & ARMBRUSTER (1982) erarbeiteten Wert ergibt sich

$$H_2O \text{ (Gew. \%)} = \Delta n_m / 0.0076 . \quad (5-29)$$

Die letztere Gleichung weicht jedoch deutlich stärker von der von PANKRATH (1984) bestimmten ab. Berechnet man darüber hinaus aus den von PANKRATH ermittelten $n_m - H_2O$ Daten über die Gleichung 5-25 die Gladstone-Dale Konstante für H_2O , so erhält man mit $k_{H_2O} = 0.337$ einen Wert, der mit dem vom MANDARINO (1976) und LARSON (1921) angegebenen Wert nahezu identisch ist.

Zusammenfassend ist also festzuhalten, daß auf der Grundlage der in dieser Untersuchung neugewonnenen Daten die von BLOSS & ARMBRUSTER (1982) korrigierte Gladstone-Dale Konstante für H_2O nicht aufrechterhalten werden kann. Es muß vielmehr auf den ursprünglichen Wert zurückgegriffen werden.

Auf die von BLOSS & ARMBRUSTER (1982) ebenfalls geänderte Gladstone-Dale Konstante für CO_2 in Cordierit, kann in dieser Arbeit nicht eingegangen werden, da dazu die nötige Datengrundlage fehlt.

5.2 Gleichgewichtswassergehalte von Cordierit

Experimentelle Untersuchungen über die Gleichgewichtswassergehalte von synthetischem Mg-Cordierit, die sich im Beisein einer reinen wässrigen Gasphase einstellen, wurden bislang von SCHREYER & YODER (1964), NEWTON (1972), HOLDAWAY (1976), DUNCAN & GREENWOOD (1977), MIRWALD & SCHREYER (1977), MIRWALD et al. (1979), MIRWALD (1982 c) und BOBERSKI (1986) durchgeführt. Diese Autoren beschränkten sich mit ihren Experimenten jedoch größtenteils auf den PT-Bereich hoher Temperaturen (oberhalb von 500 °C) und variabler Drucke (0.5 - 20 kbar). Nur von MIRWALD (1982 c) wurden Gleichgewichtswassergehalte bei niedrigen Temperaturen (200, 300, 400 °C) angegeben.

Durch die in der vorliegenden Untersuchung experimentell bestimmten Gleichgewichtswassergehalte von synthetischem Mg-Cordierit wurde, vor allem bei Temperaturen unterhalb von 500 °C, ein PT-Bereich erschlossen, der bislang kaum mit Gleichgewichtswasserdaten abgedeckt war. Mit diesen zusätzlichen neuen Daten ist es nunmehr möglich, den Verlauf der Isohydronen, das sind die Linien mit gleichem H₂O-Gehalt (MIRWALD et al. 1979), und vor allem das Umbiegen der Isohydronen bei tiefen Temperaturen (MIRWALD 1982 c), genauer zu erfassen (Abb. 5-7). Der Einfluß von Natrium auf den Gleichgewichtswassergehalt wurde erstmals systematisch untersucht.

Unter den PT-Bedingungen des Stabilitätsfeldes von Mg-Cordierit und nahe darunter verlaufen die Isohydronen mit positiver dP/dT Steigung, so daß sich die Gleichgewichtswassergehalte mit zunehmendem Druck und sinkender Temperatur erhöhen (SCHREYER & YODER 1964, MIRWALD et al. 1979). Die verschiedenen Isohydronen liegen annähernd parallel, jedoch verringert sich mit steigendem Druck ihr gegenseitiger Abstand. Bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C biegen die Isohydronen in eine negative Steigung um und versteilen sich zu noch tieferen Temperaturen hin. Der Betrag der dP/dT Abhängigkeit ist hier deutlich größer als im PT-Bereich der positiv ansteigenden Isohydronen. Die bei niedrigem Druck breiten Minima werden bei höheren Drucken auf einen schmalen Temperaturbereich eingeeengt; zugleich verschieben sich die Minima zu etwas höheren Temperaturen. Diese Minima - in isobaren Schnitten stellen sie natürlich maximale H₂O-Gehalte dar (Abb. 5-9) - liegen in

der Nähe von PT-Bedingungen, bei denen MIRWALD (1982 c) die Phasengrenze zwischen den Cordierit-Polytypen LP-LT und LP-MT (s. Kap. 1.1.1, Abb. 1-4) bestimmt hat. Hingegen scheint der von MIRWALD (1982 c) bei höheren Temperaturen beobachtete Phasenübergang von der LP-MT zur LP-HT Polytype keinen Einfluß auf den Verlauf der Isohydronen zu haben.

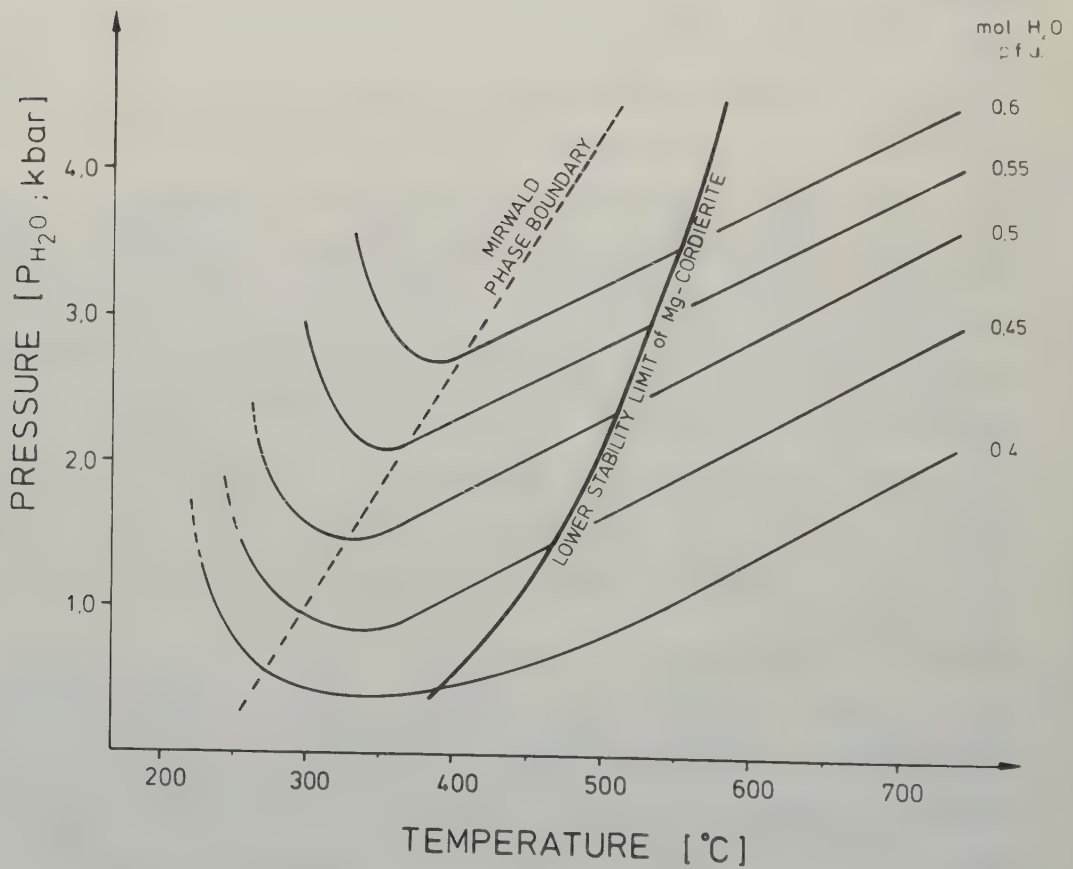


Abb. 5-7) Verlauf der Isohydronen (H_2O -Isoplethen) von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit im P_{H_2O} -T-Diagramm. Der jeweilige H_2O -Gehalt ist in Mol H_2O p.F.E. angegeben. Deutlich erkennbar ist das Umbiegen der Isohydronen im PT-Bereich einer von MIRWALD (1982 c) beobachteten Grenze zwischen zwei Cordierit-Polytypen.

Das Umbiegen der Isohydronen bei tiefen Temperaturen von einer positiven in eine negative dP/dT Abhängigkeit kann für natürliche Cordierite, soweit man die an synthetischen Mg-Cordieriten bestimmten Gleichgewichtswassergehalte auf natürliche Cordierite übertragen darf, von außerordentlicher Bedeutung sein. Bezogen auf die Natur bedeutet das Umbiegen, daß beim retrograden Durchqueren dieses PT-Bereichs - und diesen müssen sicherlich alle Gesteine im Verlauf ihrer Hebung und Abkühlung durchlaufen - in Cordierit eine Dehydratationsreaktion erfolgen muß. Verliefe die Abkühlung und Hebung unter Gleichgewichtsbedingungen, so müßten demzufolge an der Erdoberfläche in Cordierit, sofern dieser metastabil erhalten bleibt, sehr geringe H_2O -Gehalte (< 1 Gew. %, Abb. 4.2) beobachtet werden. Dies ist jedoch nicht der Fall (s. Kap. 1.2, Abb. 1-8).

Die Gleichgewichtswassergehalte hängen jedoch nicht nur von Druck und Temperatur ab, sondern sie werden auch deutlich vom Na-Gehalt in den Cordieritkanälen beeinflusst. Dieser Einfluß wirkt sich sowohl auf die räumliche Orientierung der H_2O -Moleküle (GOLDMAN et al. 1977, AINES & ROSSMAN 1984) als auch auf die Menge des aufgenommenen Wassers aus. So wurden in Abhängigkeit vom Na-Gehalt unter konstanten PT-Bedingungen bei 1.0/2.0 kbar, 600 °C jeweils um bis zu 100 % ansteigende Gleichgewichtswassergehalte beobachtet (Kap. 4.2.2.1, Abb. 4-14). Gleichzeitig erhöht sich der Anteil von H_2O Typ II (Orientierung des HH-Vektors senkrecht zur Kanalachse) auf Kosten von H_2O Typ I (Orientierung des HH-Vektors parallel zur Kanalachse). Die Auswertung der Infrarotspektren ergab, daß in synthetischen Mg-Cordieriten mit Na-Gehalten bis ungefähr 0.3 Na p.F.E. H_2O vom Typ I deutlich nachweisbar ist (s. Kap. 4.2.4, Abb. 4-23). Diese Beobachtungen stimmen sehr gut mit neuen Untersuchungen von WOLFSDORFF (1983), SCHREYER (1985 a) und GORDILLO et al. (1985) überein, die ähnlich ausgeprägte Absorptionsbanden von H_2O in synthetischem (WOLFSDORFF, SCHREYER) und in natürlichem Cordierit (GORDILLO et al.) mit vergleichbaren Na-Gehalten beobachtet haben. Nach GOLDMAN et al. (1977) läßt sich die Orientierung von H_2O Typ II damit erklären, daß das Na^+ -Ion in der Kanalposition 000 (Zentrum des 6-er Rings) in Wechselwirkung mit den benachbarten H_2O -Molekülen tritt und durch Anziehung der Sauerstoffatome der H_2O -Moleküle für einen lokalen Ladungsausgleich sorgt. Da die Natriumionen in den Engstellen des Kanals lokalisiert sind, können von einem Na^+ -Ion zwei H_2O -Moleküle

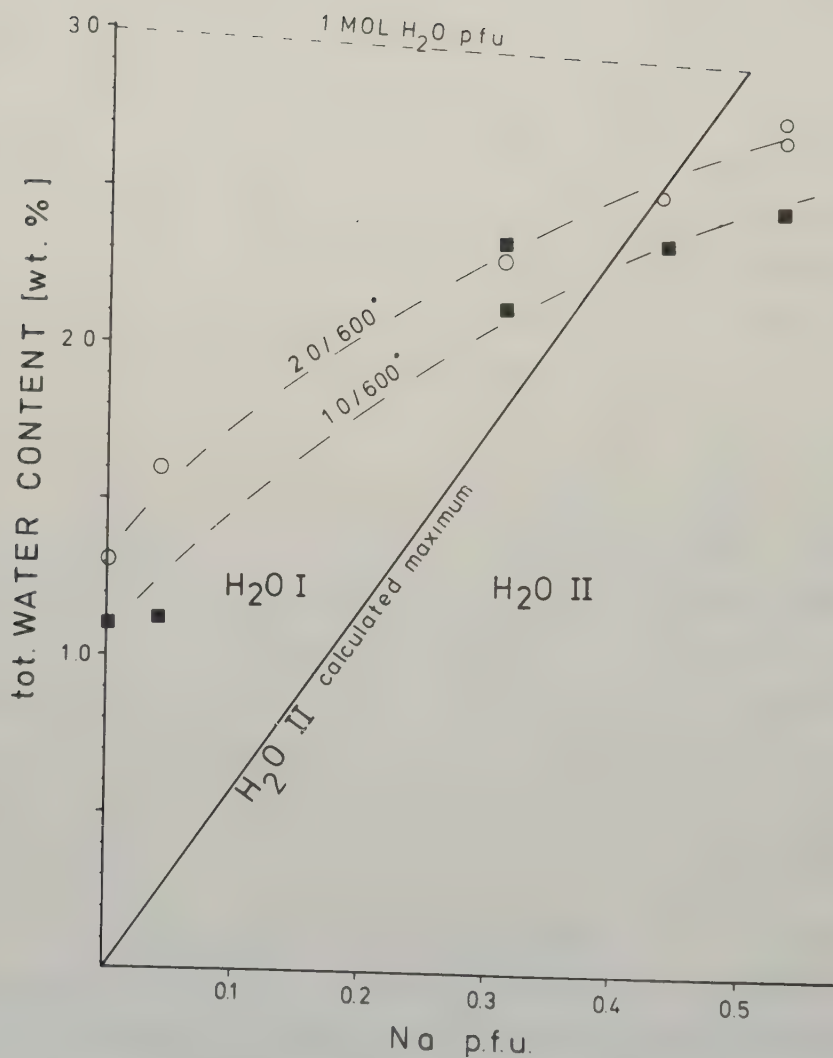


Abb. 5-8) Theoretisches Verhältnis von H₂O Typ I zu Typ II entlang der durchgezogenen Geraden, beobachtete Gleichgewichtswasergehalte von Na-haltigen Mg-Cordieriten bei 1.0 (■) , 2.0 (o) kbar 600 °C und der H₂O-Gehalt (in Gew. % pro 1 Mol) in Cordierit als Funktion des Na-Gehalts p.F.E.

in die benachbarten Kavernen angezogen und dort umorientiert werden. Dadurch erhöht sich der Anteil von H_2O Typ II am Gesamtwasser in Cordierit theoretisch um 0.2 Mol H_2O p.F.E. pro 0.1 Na p.F.E. Im Extremfall könnte dieser Vorgang dazu führen, daß unter konstanten PT-Bedingungen in Abhängigkeit vom Na-Gehalt allmählich alle Kanalhohlräume mit H_2O vom Typ II ausgefüllt würden. Ein solcher Fall tritt dann ein, wenn jeder zweite 6-er Ring des Kanals mit einem Na^+ -Ion besetzt wäre (= 0.5 Na p.F.E.). Der daraus resultierende theoretisch maximale H_2O -Gehalt von einem Mol H_2O p.F.E. entspricht dann 2.86 Gew. % H_2O . Dieser Zustand wurde in einem Versuch bei 2.0 kbar/600 °C von synthetischem Mg-Cordierit mit 0.53 Na p.F.E. und einem H_2O -Gehalt von 2.69 % (s. Kap. 4.2.2.1, Abb. 4-14) nahezu erreicht. Abb. 5-8 zeigt das theoretische Verhältnis von H_2O Typ I zu Typ II in Na-haltigem Mg-Cordierit zusammen mit den tatsächlich bei 1.0, 2.0 kbar und 600 °C beobachteten Gleichgewichtswassergehalten. Aus der Darstellung geht hervor, daß für die genannten PT-Bedingungen oberhalb von ungefähr 0.4 Na p.F.E. das gesamte Wasser in Cordierit als H_2O Typ II orientiert sein sollte. Diese Überlegungen stimmen sehr gut mit den Resultaten der infrarotspektroskopischen Untersuchungen überein (s. Abb. 4-23).

Die H_2O -Gleichgewichtsuntersuchungen mit diesen hoch Na-haltigen Mg-Cordieriten sind für die Natur jedoch insofern irrelevant, da die experimentellen Untersuchungen zum einen an metastabilen hexagonalen Cordieriten durchgeführt wurden, zum anderen sind diese hohen Na-Gehalte in natürlichen Cordieriten nicht realisiert. Natürliche Cordierite enthalten im Durchschnitt 0.05 Na p.F.E. (LEAKE 1960, LEPEZIN & MELENEVSIY 1977), sofern sie kein Be (SCHREYER et al. 1979) oder Li (GORDILLO et al. 1985) enthalten. (Der höchste bislang analysierte Na-Gehalt (0.82 Na p.F.E.) stammt von Cordierit aus dem Allende Meteorit, FUCHS 1969). Wie aus Abbildung 5-9 hervorgeht, reichen jedoch auch schon geringe Na-Gehalte aus, um die Gleichgewichtswassergehalte von Cordierit deutlich zu erhöhen. Während bei 0.5 kbar die Gleichgewichtswassergehalte der Na-haltigen und der Na-freien Mg-Cordierite noch gut übereinstimmen, liegen sie bei höheren Drucken im Na-haltigen Mg-Cordierit wesentlich höher. Die bei gleichen PT-Bedingungen höheren Gleichgewichtswassergehalte implizieren, daß die Isohydronen Na-haltiger Mg-Cordierite gegenüber denen von Na-freien Mg-Cordieriten zu tieferen Drucken hin verschoben sind (Abb. 5-10).

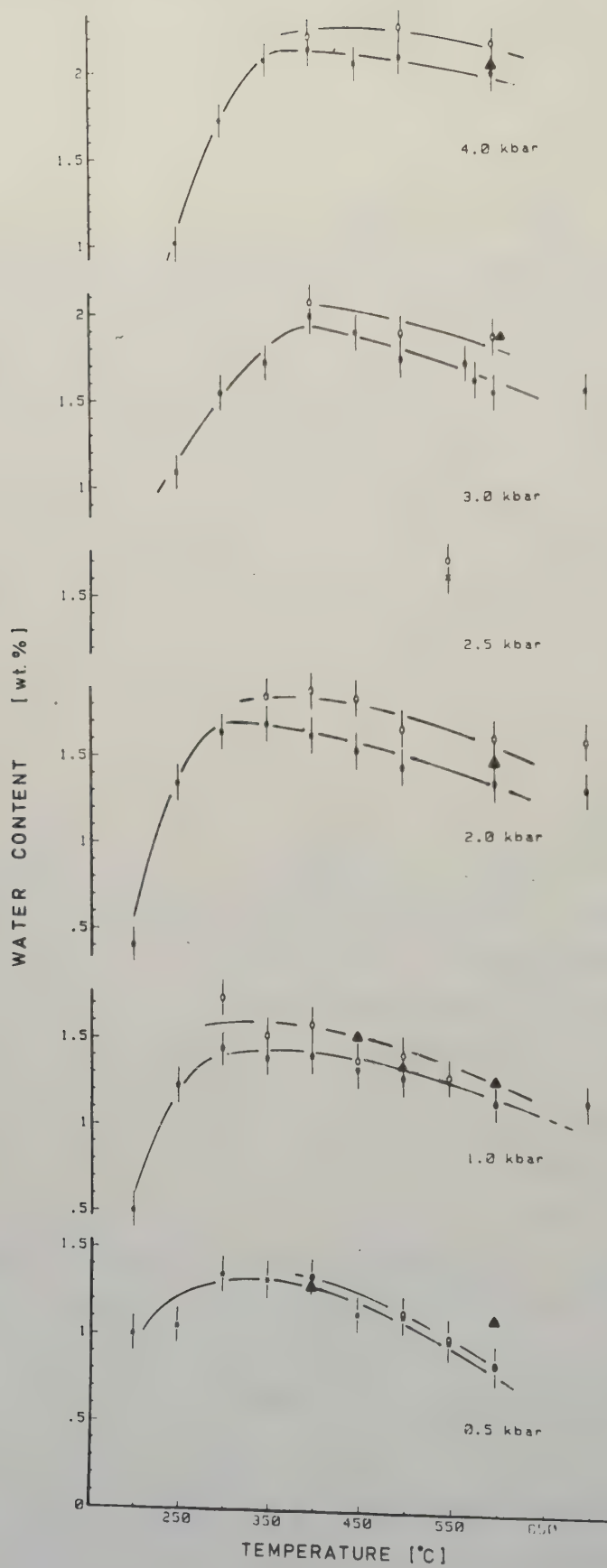


Abb. 5-9) Vergleich isobarer Gleichgewichtswassergehalte von

- (●) synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit
- (o) synthetischem Na-haltigem Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E
- (▲) natürlichem Cordierit "IND"

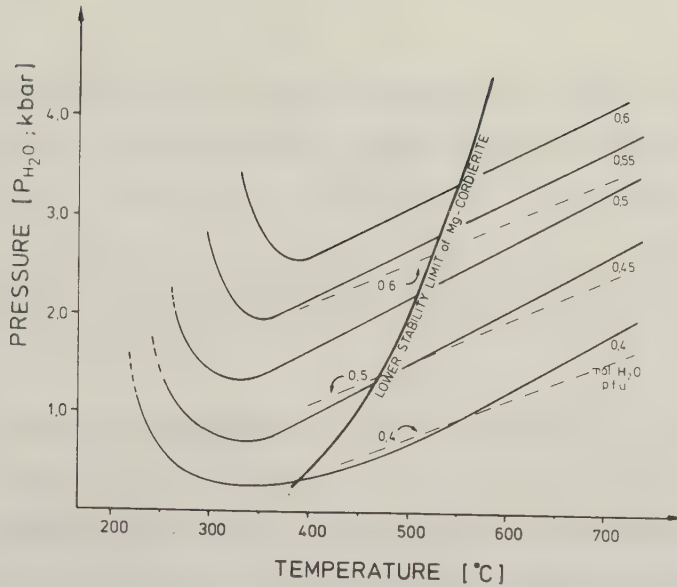


Abb. 5-10) Vergleich des Isohydronenverlaufs von synthetischen Na-freien (durchgezogene Linien) und Na-haltigen (0.04 Na) (gestrichelte Linien) Mg-Cordieriten im P_{H_2O} T-Diagramm. Die H_2O -Gehalte sind in Mol p.F.E. angegeben.

Zusätzlich wurde beobachtet, daß der Verlauf der Isohydronen etwas flacher ist. Ob die Isohydronen der Na-haltigen Mg-Cordierite ebenso wie die der Na-freien Mg-Cordierite bei tiefen Temperaturen in negative dP/dT Abhängigkeit umbiegen, konnte nicht geprüft werden. Bedingt durch die im Vergleich zu Na-freiem Mg-Cordierit wesentlich langsamere Einstellung des Gleichgewichtswassergehalts (s. Kap. 4.2.3.1 und 4.3.3.1) und wegen des bei niedrigen PT-Bedingungen zum Teil sehr schnell erfolgenden Abbaus von Cordierit in andere Phasen (s. Kap. 4.1.4) konnten Gleichgewichtswassergehalte in Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. bei niedrigen PT-Bedingungen nicht bestimmt werden. Es ist bislang jedoch kein Grund ersichtlich, weshalb die Isohydronen von Na-haltigen Mg-Cordieriten bei tiefen Temperaturen nicht auch umbiegen und mit negativer Steigung verlaufen sollten.

Das langsame Equilibrieren von Cordierit mit der Gasphase betrifft natürliche Cordierite in noch viel stärkerem Maße. Um dennoch wenigstens einen groben Überblick über die zu erwartenden Gleichgewichtswassergehalte in natürlichen Cordieriten zu erhalten und um zu überprüfen, ob

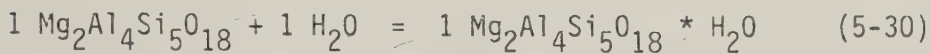
diese signifikant von den in synthetischen Mg-Cordieriten beobachteten Gleichgewichtswassergehalten abweichen, wurden einige unter PT-Bedingungen des Stabilitätsfelds von Mg-Cordierit an dem Cordierit "IND" bestimmt. Der Cordierit "IND" erschien vor allem wegen seiner Edelsteinqualität, wegen seines geringen Fe-Gehalts und wegen des passenden Na-Gehalts (0.04 Na p.F.E.) für diese vergleichenden Versuche besonders gut geeignet.

Abbildung 5-9 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen den im natürlichen und den in synthetischen Mg-Cordieriten equilibrierten Gleichgewichtswassergehalten. Ähnlich gute Übereinstimmungen wurden auch in Gleichgewichtsversuchen mit WHITE WELL-Cordierit (PRYCE 1973) von MIRWALD (pers. Mitt. 1984) festgestellt.

Dem Ansatz von NEWTON & WOOD (1979) folgend, kann H_2O -haltiger Cordierit als ideale Mischphase eines H_2O -freien und eines maximal hydratisierten Cordierits angesehen werden (LONKER 1981, MIRWALD 1982c, McPHAIL 1985). NEWTON & WOOD (1979) definierten als H_2O -haltiges "Cordieritendglied" eine Phase mit 1.2 Mol H_2O p.F.E. und stützten ihre Berechnungen auf das Datenmaterial von MIRWALD & SCHREYER (1977). McPHAIL (1985) definierte als H_2O -haltiges "Cordieritendglied" Cordierit mit 2.0 Mol H_2O p.F.E. und benutzte zur Auswertung die Daten von MIRWALD et al. (1979) und die von DUNCAN (1982). Im Gegensatz dazu wurden von LONKER (1981), MIRWALD (1982c) und in dieser Arbeit 1 Mol H_2O p.F.E. als der Wassergehalt des maximal H_2O -haltigen Endglieds definiert. Dies erscheint in sofern auch plausibel, da bei diesem H_2O -Gehalt alle Hohlräume in den Strukturkanälen mit je einem H_2O -Molekül belegt sind und dies der unter PT-Bedingungen der Niederdruck-Polytype (s. Abb. 1-4) maximal mögliche H_2O -Gehalt in Cordierit zu sein scheint. Die von MIRWALD & SCHREYER (1977) und von MIRWALD et al. (1979) bestimmten höheren H_2O -Gehalte (bis 6.6 Gew. %, MIRWALD et al. 1979), mit denen die höher H_2O -haltigen Cordieritendglieder gerechtfertigt werden können, werden dagegen erst bei Drucken oberhalb von 8 kbar in metastabil erhaltenem Cordierit realisiert. Somit entstehen diese hohen H_2O -Gehalte nur im PT-Bereich der von MIRWALD (1982 a, b, c) beobachteten Hochdruck-Polytypen HP1 und HP2. In diesen vermutet MIRWALD (1982 c) jedoch gerade wegen der möglichen hohen H_2O -Gehalte einen anderen Einbaumechanismus von H_2O in Cordierit (zwei Moleküle pro

Hohlraum) als unter den PT-Bedingungen von Tiefdruck-Cordierit. Die Experimente in meiner Arbeit wurden jedoch nur unter diesen niedrigen PT-Bedingungen durchgeführt, daher werden die hohen H₂O-Gehalte in dieser Auswertung nicht berücksichtigt.

Zur Berechnung der thermodynamischen Größen wird von folgender Modellreaktion ausgegangen.



Unter der Annahme, daß die freie Energie der Reaktion ΔG_T^P eine Funktion von Druck und Temperatur ist, so gilt unter Gleichgewichtsbedingungen:

$$\Delta G_T^P = 0 = \Delta G_T^0 + \int_1^P \Delta V_s dP + nRT \ln K \quad (5-31)$$

$$\text{mit } K = \frac{X}{(1-X) \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}$$

- X = Mol H₂O in Cordierit
- ΔV_s = Volumenänderung der Festkörper
- R = Gaskonstante, 8.314 KJ/Mol*K
- f = Fugazität von H₂O (HALBACH & CHATTERJEE 1981)

Da das Volumen von Cordierit unabhängig vom H₂O-Gehalt ist (ARMBRUSTER & BLOSS 1982, MIRWALD 1982, s. a. Abb. 5-14), entfällt der integrale Volumenterm. Mit n=1 und $\Delta V_s = 0$ ergibt sich dann aus obiger Gleichung (5-31) die graphisch auswertbare Beziehung

$$n RT \ln K = -\Delta H_T^0 + T \Delta S_T^0 \quad (5-32)$$

Trägt man $n RT \ln K$ gegen die Temperatur (in Kelvin) auf, so erhält man unter der Annahme, daß $\Delta C_p = 0$ ist (NEWTON & WOOD 1979, LONKER 1981, MIRWALD 1982 c), linear angeordnete Punkte. Aus der Steigung der resultierenden Ausgleichsgeraden und dem Achsenabschnitt bei 0 K ergeben sich als Standardgrößen bei 1 bar und 298.15 K ΔS_{298}^0 und $-\Delta H_{298}^0$ (CHATTERJEE, 1975).

Für alle Gleichgewichtswasserdaten im PT-Bereich 200 - 700 °C , 0.5 - 4.0 kbar läßt sich keine für alle Datenpunkte gemeinsam gültige Gerade finden (Abb. 5-11). Nur bei höheren Temperaturen, d.h. im PT-Bereich mit positiv ansteigenden Isohydronen (s. Abb. 5-7), können die entsprechenden $RT \ln K$ Werte durch eine Gerade beschrieben werden (NEWTON & WOOD 1979, LONKER 1981). Bei tieferen Temperaturen weichen die 1.0, 2.0, 3.0 und 4.0 kbar Daten deutlich von der Linearität ab.

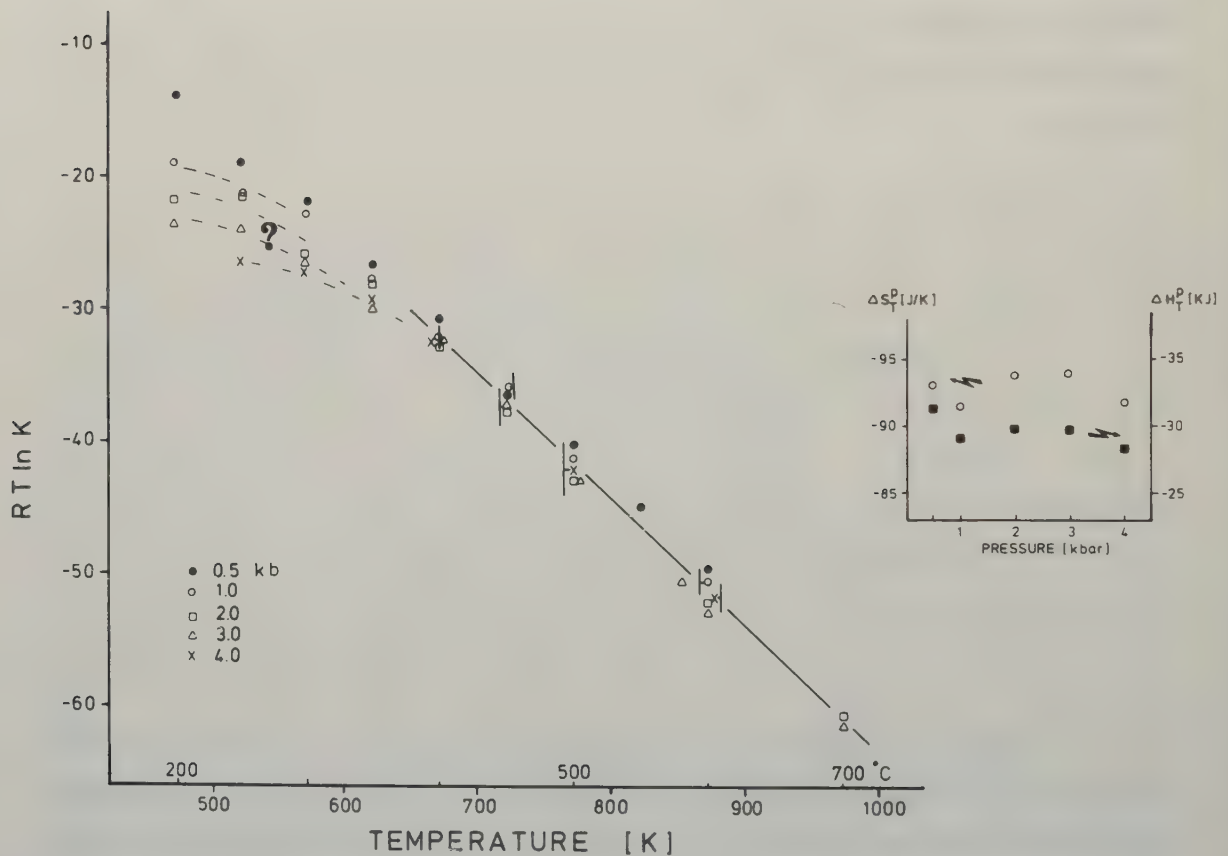


Abb. 5-11) Darstellung der $RT \ln K$ Werte von Mg-Cordierit gegen die Temperatur. Bei tiefen Temperaturen, d.h. im PT-Bereich mit negativ ansteigenden Isohydronen, weichen die 1.0, 2.0, 3.0 und 4.0 kbar Daten von der sonst linearen Anordnung ab. Die vertikalen Markierungen entsprechen den Fehlerbalken bei verschiedenen PT-Bedingungen.

Die von der Linearität abweichenden Daten beruhen alle auf Gleichgewichtswassergehalten, die unter den niedrigen PT-Bedingungen der LP-LT Cordieritpolytype (MIRWALD 1982 c) mit wässriger Gasphase equilibrierten, bzw. die Abweichung von der Geraden erfolgt bei PT-Bedingungen, unter denen die Isohydronen mit negativer dP/dT -Abhängigkeit verlaufen (s. Abb. 5-7). Diese Abweichungen können jedoch nicht allein durch möglicherweise zu niedrig bestimmte Gleichgewichtswassergehalte bei tiefen Temperaturen erklärt werden. Dieser Einwand mag allenfalls für die bei 200 °C, 1.0, 2.0, 3.0 sowie 250 °C 4.0 kbar bestimmten Werte berechtigt sein, da bei diesen PT-Bedingungen die Gleichgewichtswassergehalte nur schwer zu bestimmen waren (langsames Equilibrieren bei gleichzeitig beginnendem Abbau). Dennoch stimmen sie mit den von MIRWALD (1982 c) angegebenen Daten gut überein. Bei den anderen PT-Bedingungen dieses fraglichen Bereichs sind die Gleichgewichtswassergehalte aber ausreichend gesichert. Mögliche Unterschiede zwischen den Volumina der wasserfreien und der unter den niedrigen PT-Bedingungen der LP-LT Polytypee hydratisierten wasserhaltigen Cordierite konnten nicht beobachtet werden (Abb. 5-14). Somit gilt auch hier die Annahme von $\Delta V_s = 0$. Möglicherweise sind es andere, bislang unbekannte strukturelle Einflüsse in der von MIRWALD (1982 c) beschriebenen LP-LT Cordieritpolytype, die diese nicht erwartete Temperaturabhängigkeit ($\Delta C_p \neq 0$) der Reaktionsgrößen bewirken. Damit ist klar, daß das angewandte thermodynamische Modell der idealen Mischbarkeit bei tiefen Temperaturen nicht mehr gültig ist. Im Gegensatz dazu zeigen die isobaren $RT \ln K$ Daten bei höheren Temperaturen weder eine polytypenspezifische Abhängigkeit beim Übergang von der LP-MT in die LP-HT Phase noch eine Druckabhängigkeit (s. Zusatzdiagramm Abb. 5-11). Eine solche hat MIRWALD (1982 c) bei seinen Hochtemperaturdaten (600, 700, 800 °C) im Bereich bis 7 kbar beobachtet; diese ist jedoch bis 4 kbar nur schwach ausgeprägt. Aus den vorhandenen Daten wurden, ohne Berücksichtigung der "Tieftemperatur"-Daten aus der LP-LT Polytype, die isobaren Reaktionsgrößen berechnet.

Für die Standardgrößen bei 1 bar und 298.15 K ergeben sich daraus:

$$\begin{aligned}\Delta H_{289}^0 &= -29.5 \pm 0.7 \text{ KJ/Mol} \\ \Delta S_{298}^0 &= -92.5 \pm 2.3 \text{ J/K* Mol}\end{aligned}$$

Diese Daten stimmen sehr gut mit denen von LONKER (1981) überein. Die von MIRWALD (1982 c) liegen etwas niedriger, während die von NEWTON & WOOD (1979) deutlich abweichen (s. Tab. 5.3 u. Abb. 5-12).

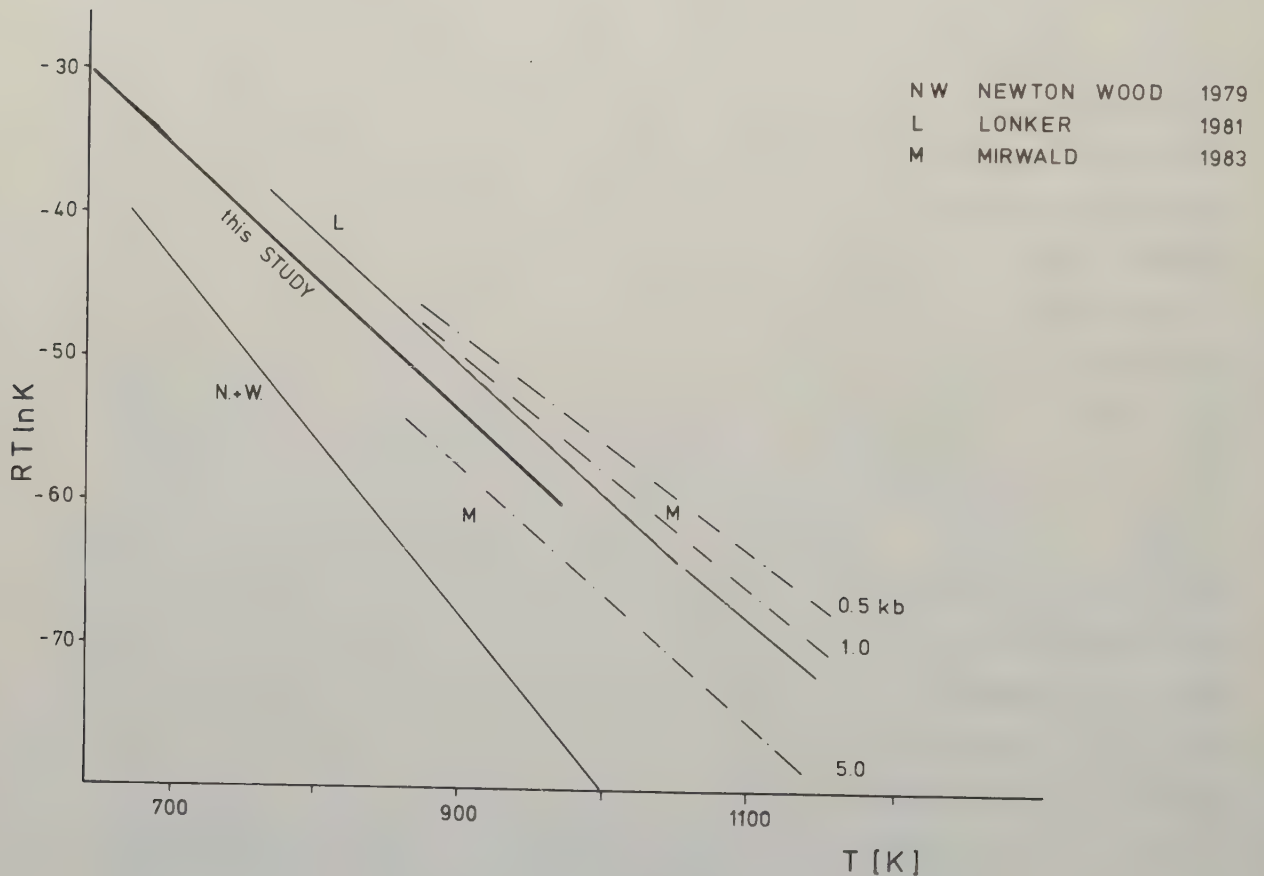


Abb. 5-12) Vergleich der von NEWTON & WOOD (1979), LONKER (1981) und von MIRWALD (1982 c, für verschiedene Drücke) angegebenen Geraden zur Berechnung der thermodynamischen Reaktionsgrößen. Die Lage der Geraden gibt gleichzeitig den Temperaturbereich an, aus dem die Gleichgewichtswassergehalte stammen, mit denen die Geraden bestimmt wurden.

Tab. 5.3: Vergleich der thermodynamischen Reaktionsgrößen für synthetische Mg-Cordierite.

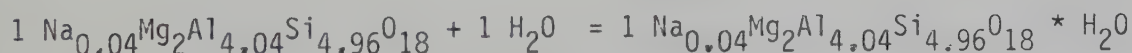
a) Na-freier Mg-Cordierit

ΔH_{298}° (KJ/mol)	ΔS_{298}° (J/K*mol)		
-29.5 ± 0.7	-92.5 ± 2.3	diese Arbeit	LP-MT, -HT Subphasen /Gleichung 5-32
-25.0	-83.0	Mirwald 1982 c	Mirwald 1982 c Hochtemp. Daten 600 - 800 °C, 0.5-7 kbar /Gleichung 5-32
-32.5	-91.9	Lonker 1981	Schreyer & Yoder 1964 Holdaway 1976 Johannes & Schreyer 1977 Duncan & Greenwood 1977 Mirwald 1979 0.5-5 kbar /Gleichung 5-32
-51.4	-137	Newton & Wood 1979	Mirwald 1977 /Gleichung 5-32, n = 1.2

b) Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E.

-28.9 ± 0.9	90.2 ± 1.9	diese Arbeit	300-700 °C, 0.5-4.0 kbar /Gleichung 5-32
-------------	------------	--------------	---

Um zu überprüfen, inwieweit die thermodynamischen Daten für die Hydratation von Na-haltigem Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. von denen Na-freier Mg-Cordierite abweichen, wurde das Modell von NEWTON & WOOD auch für die Reaktion



angewandt. In Abbildung (5-13) sind die isobaren RT ln K -Daten als Funktion der Temperatur dargestellt. Alle Gleichgewichtsdaten aus dem

untersuchten PT-Bereich (0.5 - 4.0 kbar, 300 - 700 °C) können durch eine Ausgleichsgerade beschrieben werden. Wie bei den Hydratationsdaten von Na-freiem Mg-Cordierit läßt sich auch hier keine Druckabhängigkeit der Daten feststellen. Eine Abweichung der Daten von der Geraden bei tiefen Temperaturen wird nicht beobachtet, es liegen jedoch auch keine Daten aus dem Phasenfeld der LP-LT Polytype vor (s. Abb. 4-15).

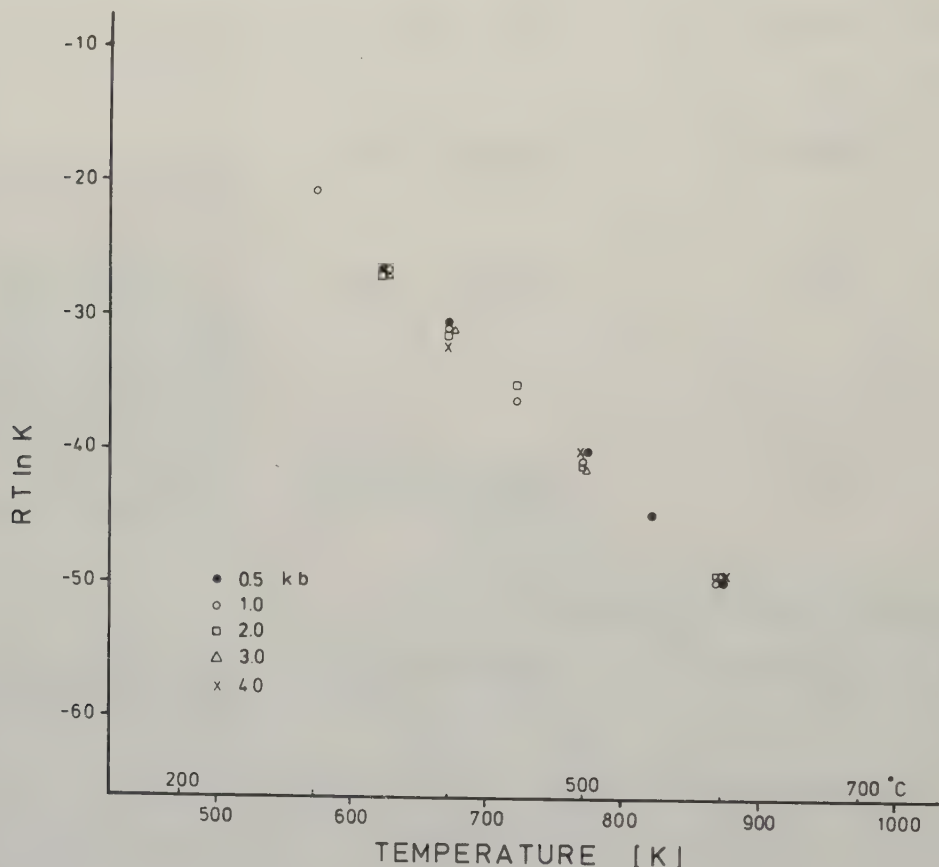


Abb. 5-13) Darstellung der $RT \ln K$ -Werte für Na-haltigen Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.f.E.

Die Berechnung der Standardreaktionsgrößen ergab:

$$\Delta S_{298}^0 = -90.18 \pm 1.9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -28.91 \pm 0.9 \text{ KJ/mol}$$

Diese Standardreaktionsgrößen weichen nicht sehr von denen ab, die für die Hydratationsreaktion von Na-freiem Mg-Cordierit berechnet worden sind.

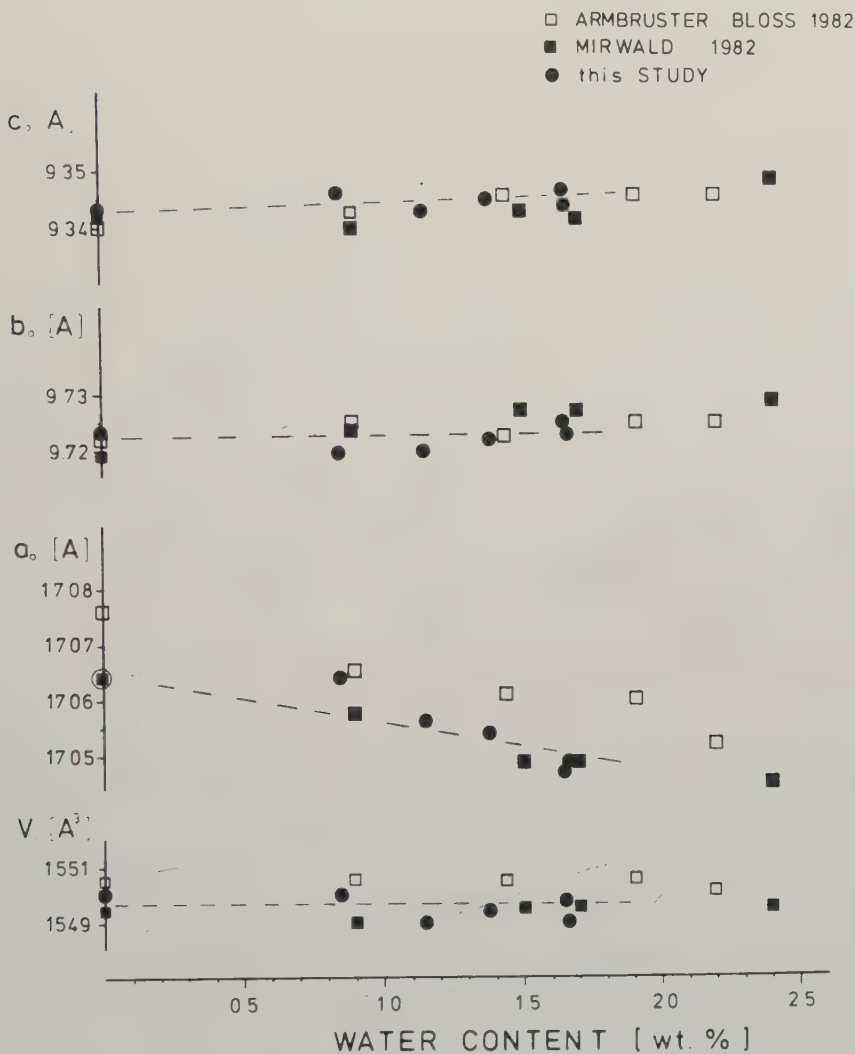


Abb. 5-14) Die Gitterkonstanten von synthetischen Mg-Cordieriten aus der LP-LT Polytype als Funktion des H_2O -Gehalts (●). Zum Vergleich sind die von ARMBRUSTER & BLOSS (1982) an natürlichem WHITE WELL-Cordierit (□) (PRYCE 1973) und die von MIRWALD (1982 c) an synthetischem Mg-Cordierit (■) bestimmten Gitterparameter mit dargestellt.

5.3 Die Kinetik der Hydratation und Dehydratation von Cordierit

5.3.1 Der H_2O -Austausch zwischen synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit und wässriger Gasphase

Aus dem Vergleich der Ergebnisse der Hydrothermalexperimente mit synthetischen Na-freien Mg-Cordieriten geht hervor, daß der H_2O -Austausch zwischen Cordierit und wässriger Gasphase zur Gleichgewichtseinstellung unter konstanten PT-Bedingungen bei der partiellen Dehydratation zum Teil um Größenordnungen langsamer erfolgt als bei der Hydratation von trockenem Cordierit. Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten impliziert, daß die Hydratations- und Dehydratationsvorgänge keine einfach umkehrbaren Prozesse sind, sondern daß sie unter kinetischem Aspekt als deutlich unterschiedlich zu betrachten sind.

Während die Hydratation von trockenem Mg-Cordierit auf einen Gleichgewichtswassergehalt nur von Druck und Temperatur abhängt - zunehmender Druck und zunehmende Temperatur beschleunigen die Gleichgewichtseinstellung (s. Kap. 4.1.3.1)- erfolgt die partielle Dehydratation von synthetischem Mg-Cordierit sowohl als Funktion von Druck und Temperatur als auch zusätzlich noch vom ursprünglichen H_2O -Gehalt selbst. Zunehmender Druck und sinkende Temperatur wirken sich reaktionshemmend auf die partielle Dehydratation aus. Gleichzeitig equilibriert synthetischer Mg-Cordierit mit einer wässrigen Gasphase um so schneller, je größer der Unterschied zwischen dem H_2O -Gehalt in Cordierit zu Beginn des Experiments und dem neu einzustellenden Gleichgewichtswassergehalt ist (s. Kap. 4.1.3.2.1). Während synthetischer Na-freier Mg-Cordierit in dem untersuchten PT-Bereich unter allen PT-Bedingungen relativ schnell (innerhalb von maximal 300 h bei 0.5 kbar/200 °C) auf einen Gleichgewichtswassergehalt hydratisiert werden kann, wird dieser durch partielle Dehydratation nicht unter allen PT-Bedingungen erreicht. Vor allem niedrige Temperaturen wirken sich so stark dehydratationshemmend aus, daß bei tiefen Temperaturen dann keine Reduktion des ursprünglichen H_2O -Gehalts mehr beobachtet werden kann.

Dieses unterschiedliche Verhalten von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit bei der Hydratation bzw. bei der partiellen Dehydratation spiegelt sich in den für den Beginn der beiden Reaktionen erforderlichen Aktivierungsenergien wider. Unter der Annahme eines zum

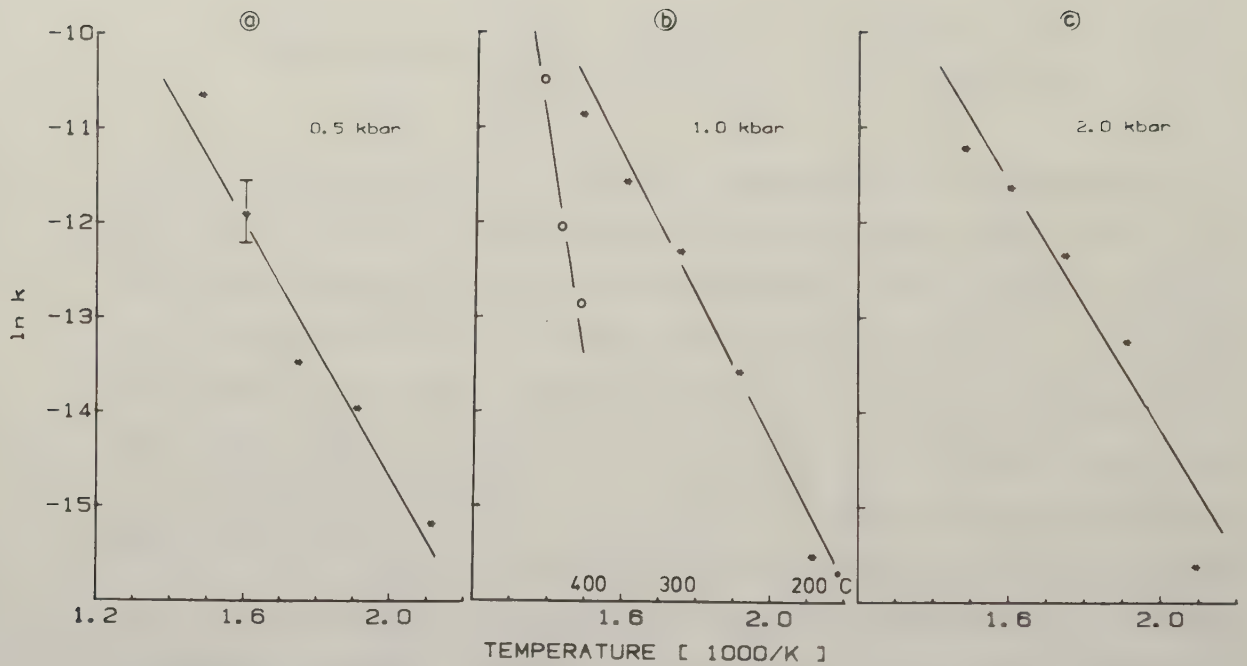


Abb. 5-15) Temperaturabhängigkeit der Reaktionsratenkonstanten k für den H_2O -Austausch zwischen synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit und wässriger Gasphase, dargestellt in einem Arrheniusdiagramm. Über die Gleichung $\ln k = \ln A_0 + -E_a/RT$ können aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergien berechnet werden.

Symbole: (*) gelten für die Hydratation von trockenem Cordierit

(o) gelten für die partielle Dehydratation von Cordierit mit mittlerem Ausgangswassergehalt von 1.6 Gew. % (vgl. Abb. 4-8b).

Reaktionsbeginn parabolisch erfolgenden H_2O -Umsatzes - in der Form $\Delta H_2O^2 = 2 kt$, mit $H_2O = H_2O$ -Austausch, k = Reaktionsratenkonstante und t = Zeit - wurden von MIRWALD et al. (1986) für die Hydratation von H_2O -freiem Mg-Cordierit auf den Gleichgewichtswassergehalt eine Aktivierungsenergie von ungefähr 55 ± 10 KJ/Mol H_2O (bei 0.5 kbar) berechnet. In Abhängigkeit vom Wasserdruck reduziert sich diese auf etwa 40 ± 10 KJ/Mol H_2O bei 2.0 kbar. Für die Hydratation oberhalb von 2.0 kbar konnten keine Aktivierungsenergien berechnet werden, da dort die Hydratation so schnell erfolgt, daß sie experimentell mit den benutzten Apparaturen nicht mehr reproduzierbar (s. Abb. 4-6) erfaßt werden kann. Für die partielle Dehydratation von hoch H_2O -haltigem Mg-Cordierit (2 Gew. %) auf einen Gleichgewichtswassergehalt wurde eine Aktivierungsenergie von ungefähr 60 ± 10 KJ/Mol H_2O ermittelt. Damit liegt dieser Wert in der gleichen Größenordnung wie der für die Hydratation. Dagegen wurde für die partielle Dehydratation von Mg-Cordierit mit nur mittlerem H_2O -Gehalt (1.6 Gew. %) bei 1.0 kbar eine ungefähr dreimal höhere Aktivierungsenergie von ungefähr 190 ± 10 KJ/Mol H_2O berechnet (Abb. 5-15).

Auf der Grundlage der hydrothermalen Dehydratationsexperimente mit synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit wurde versucht, zumindest größenordnungsmäßig den PT-Bereich zu bestimmen, in welchem H_2O -haltiger synthetischer Mg-Cordierit im Beisein einer wässrigen Gasphase seinen einmal eingestellten H_2O -Gehalt - zumindest unter Laborbedingungen - nicht mehr nachvollziehbar reduziert (Abb. 5-16). Dieser PT-Bereich erstreckt sich über PT-Bedingungen, bei denen die Isohydronen von Mg-Cordierit bereits mit negativer dP/dT Steigung verlaufen. Ließe sich diese Beobachtung auf die Natur übertragen, so wäre das für natürlichen Cordierit von außerordentlicher Bedeutung. Die Existenz einer solchen kinetischen Barriere wäre dann die Erklärung dafür, daß natürlicher Cordierit beim retrograden Durchqueren dieser PT-Region nicht mehr entwässert, sondern stets als H_2O -haltiges Mineral an die Erdoberfläche gelangt.

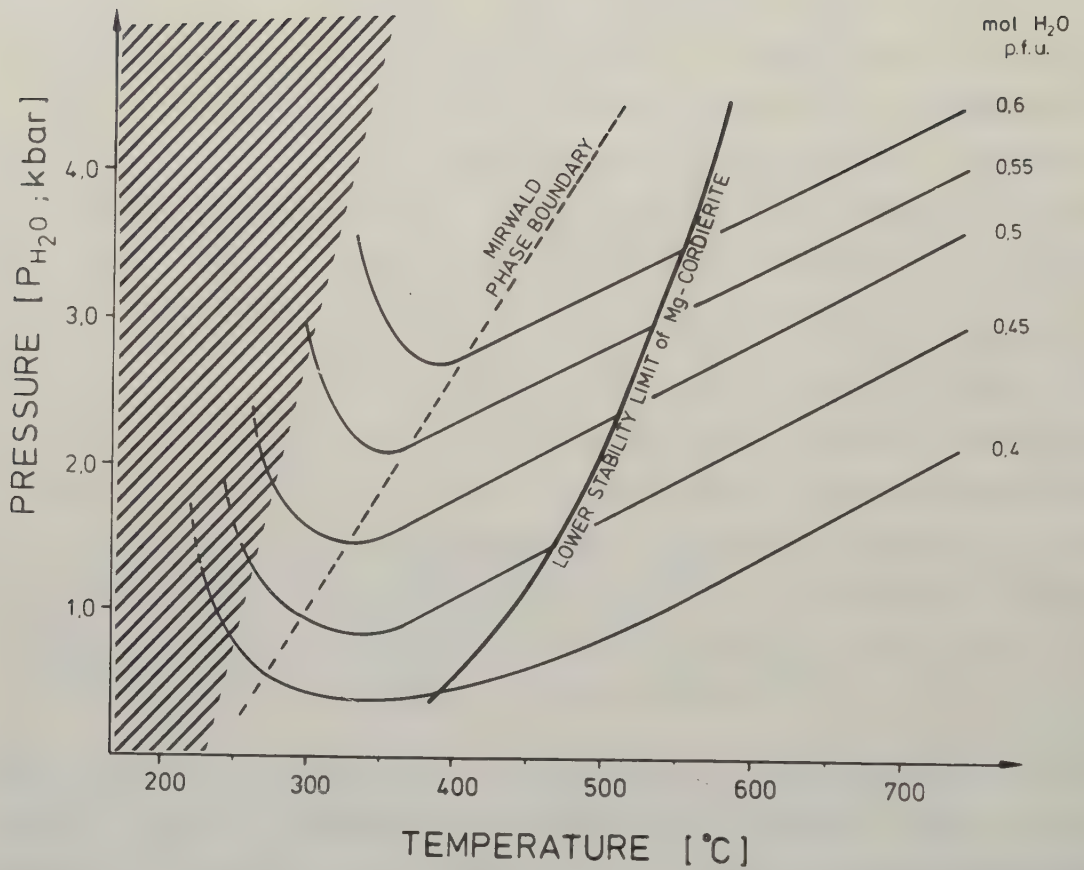


Abb. 5-16) Darstellung des P_{H_2O} - T -Bereichs (schraffiert), in dem der einmal in synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit equilibrierte H_2O -Gehalt unter Laborbedingungen nicht mehr reduziert werden kann.

5.3.2 Der H_2O -Austausch zwischen natürlichem Cordierit und wässriger Gasphase im Vergleich mit synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit

Aus den hydrothermalen Experimenten mit natürlichem Cordierit ergaben sich im Vergleich zu denen mit synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit zwei gravierende Unterschiede:

1) Der H_2O -Austausch zwischen wässriger Gasphase und Cordierit erfolgt in natürlichem Cordierit wesentlich langsamer als in synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit.

2) In natürlichem Cordierit kommt der H_2O -Austausch bei der partiellen Dehydratation schon bei erheblich höheren Temperaturen zum Stillstand als in synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit.

Für den langsameren Reaktionsablauf bzw. für die höhere "Schließungstemperatur" für die H_2O -Diffusion bei der partiellen Dehydratation in natürlichem Cordierit kommen prinzipiell zwei Ursachen in Betracht. Wegen der im Vergleich zu synthetischem Mg-Cordierit erheblich größeren diffusionseffektiven Korngröße der natürlichen Cordierite und der damit verbundenen längeren Diffusionswege für die H_2O -Moleküle in den Strukturkanälen von Cordierit ist zu erwarten, daß das Gleichgewicht zwischen wässriger Gasphase und natürlichem Cordierit sehr viel langsamer eingestellt wird als in synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit. Dieser Korngrößeneffekt sollte jedoch die Hydratations- und die Dehydratationsreaktion in gleicher Weise beeinflussen. Gerade dies wird aber nicht beobachtet. Während die Hydratation von natürlichem Cordierit im Vergleich zu synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit lediglich um den Faktor 5-7 langsamer erfolgt (s. Abb. 5-17 und 5-19 a und b) und zwischen der Gleichgewichtseinstellung per Hydratation bzw. per partieller Dehydratation bei synthetischem Mg-Cordierit ein Faktor von ungefähr 20 liegt (1.0 kbar/400 °C, 1.6 Gew. % Startwassergehalt, Abb. 5-17), wird die partielle Dehydratation von rehydratisiertem natürlichem Cordierit im Vergleich zur Hydratation um mehrere Größenordnungen verzögert (Abb. 5-17). Dies unterschiedliche Verhalten bei der Hydratations- und Dehydratationsreaktion läßt vermuten, daß der H_2O -Austausch zwischen natürlichem Cordierit und wässriger Gasphase speziell bei der Dehydratation - außer durch die Korngröße - noch durch einen anderen Faktor beeinflußt werden muß.

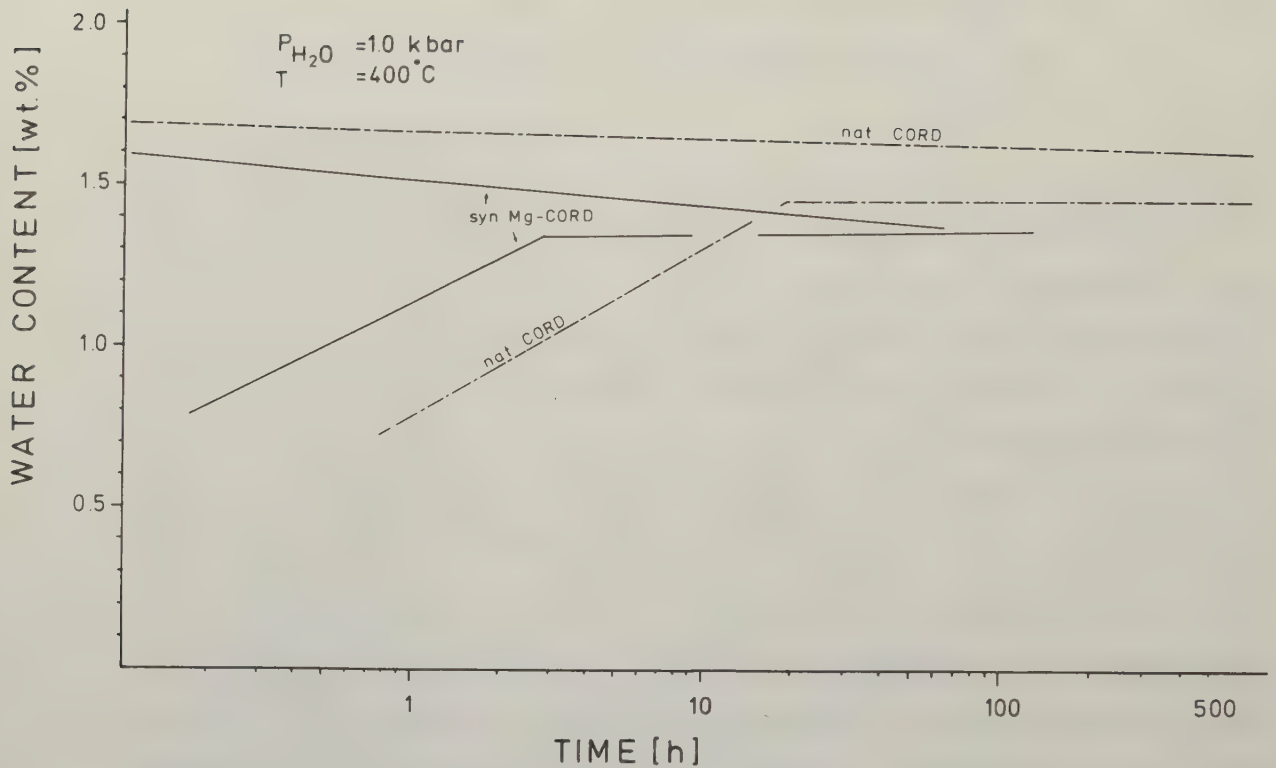


Abb. 5-17) Vergleich des Hydratations- und des Dehydratationsverlaufs von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit (durchgezogene Linien) und von natürlichem rehydratisiertem Cordierit "IND" (unterbrochene Linien) unter gleichen Bedingungen: Druck, Temperatur und Ausgangswassergehalt. Bei der Hydratation wird der Gleichgewichtswassergehalt in natürlichem Cordierit ungefähr um den Faktor 5-7 später erreicht als in synthetischem Cordierit. Bei der partiellen Dehydratation wird der Gleichgewichtswassergehalt in synthetischem Cordierit etwa um den Faktor 20 langsamer eingestellt als bei der Hydratation. Bei der partiellen Dehydratation von natürlichem Cordierit (Korngröße $\leq 40 \mu\text{m}$) kann der Gleichgewichtswassergehalt bei 1.0 kbar/400 °C unter Laborbedingungen nicht erreicht werden.

5.3.3 Der Einfluß von Natrium auf die H_2O -Diffusion in Cordierit

Die beobachteten Unterschiede im Hydratations-, Dehydratationsverhalten von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit und natürlichem Cordierit könnten durch zusätzliche Kationen im Kanal von natürlichem Cordierit verursacht werden. In erster Linie kämen dafür Na^+ -Ionen in Frage, die praktisch in allen natürlichen Cordieriten in geringer Menge vorhanden sind (s. Kap. 1.1.3.2). Durch ihren Einbau in die Zentren der $(AlSi)O_4$ -Tetraeder Sechser-Ringe (HOCELLA et al. 1979, ARMBRUSTER 1985 b), die ja die Engstellen in den Cordieritkanälen darstellen, erscheinen sie besonders dazu geeignet, die Diffusion der H_2O -Moleküle zu behindern. Dabei wird die Dehydratation auf Grund von Wechselwirkungen zwischen den Na^+ -Ionen und den H_2O -Molekülen offensichtlich stärker beeinträchtigt als die Hydratation. Diese Annahme wird durch Hochtemperatur-Infrarotspektroskopische Untersuchungen von AINES & ROSSMAN (1984) an natürlichem Cordierit und natürlichem Beryll bestärkt. Diese Autoren beobachteten, daß die H_2O -Moleküle vom Typ I und II (GOLDMAN et al. 1977) oberhalb einer bestimmten Temperatur (200 °C bei Cordierit) allmählich und reversibel von einem gebundenen Zustand in einen ungebundenen, gasähnlichen Zustand übergehen. Dabei wechseln die H_2O -Moleküle vom Typ I - diese sind nicht an die Na^+ -Ionen gebunden - bei tieferen Temperaturen in den ungebundenen Zustand über als die H_2O -Moleküle von Typ II. Erst wenn das gesamte H_2O fast vollständig in ungebundenem Zustand vorliegt, soll nach AINES & ROSSMAN (1984) die Dehydratation beginnen. Für den in ihrer Untersuchung benutzten natürlichen Cordierit bestimmten sie eine Dehydratationstemperatur von ungefähr 650 °C bei 1 bar.

In meiner Untersuchung konnte an synthetischem Mg-Cordierit mit unterschiedlich hohen Na-Gehalten der reaktionshemmende Einfluß der Na^+ -Ionen auf die Hydratation und insbesondere auf die Dehydratation nachgewiesen werden. Abb. 5-18_{a-c} zeigt Bilder von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit (a), von synthetischem Na-haltigem Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. (b) und von natürlichem Cordierit "IND" (0.04 Na p.F.E.) (c), die zusammen in einem Experiment bei 1.0 kbar/350 °C 24 h lang hydratisiert worden sind. Während in synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit der Gleichgewichtswassergehalt erreicht wurde (innerhalb von ungefähr 5-10 h, s. Abb. 4-4_d, Kap. 4.1.3.1), wurden der

Abb. 5-19)

Vergleich der Hydratationskurven von synthetischem Na-freiem, Na-haltigem (0.04 Na p.F.E.) und von natürlichem Cordierit "IND". Die Hydratationspfade von synthetischem und natürlichem Cordierit verlaufen parallel zueinander, die der Na-haltigen Cordierite (synthetische und natürliche) sind jedoch um einen Faktor zu höheren Zeiten hin verschoben. Bei gleichen PT-Bedingungen erfolgt die Hydratation von Na-haltigem synthetischem und natürlichem Cordierit auf nahezu identischem Hydratationspfad (Abb. a). Bei 2.0 kbar/400 °C weist synthetischer Na-freier Cordierit ein anormales Hydratationsverhalten auf (Abb. c).

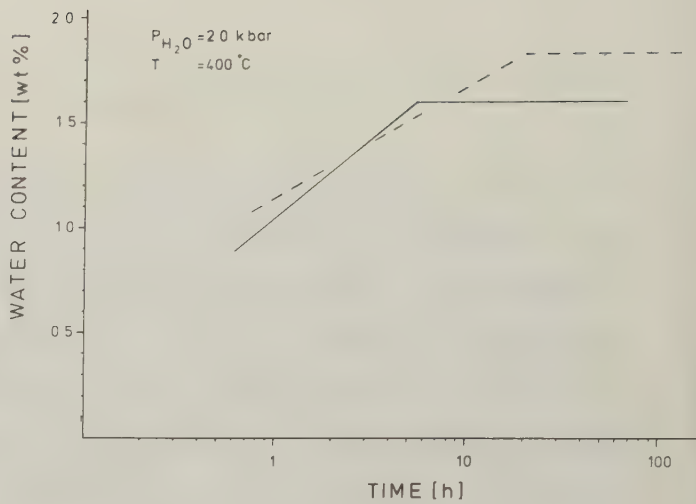


Abb. 5-19 c

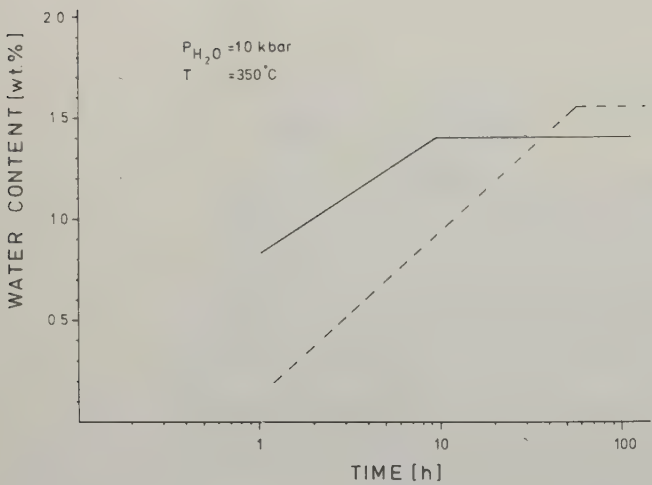


Abb. 5-19 d

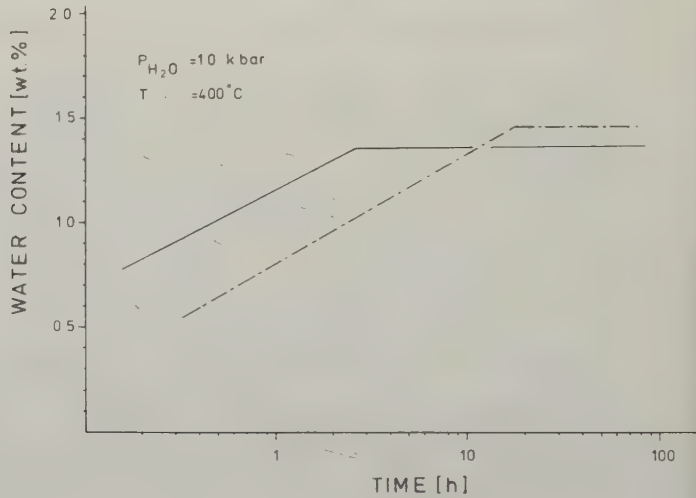
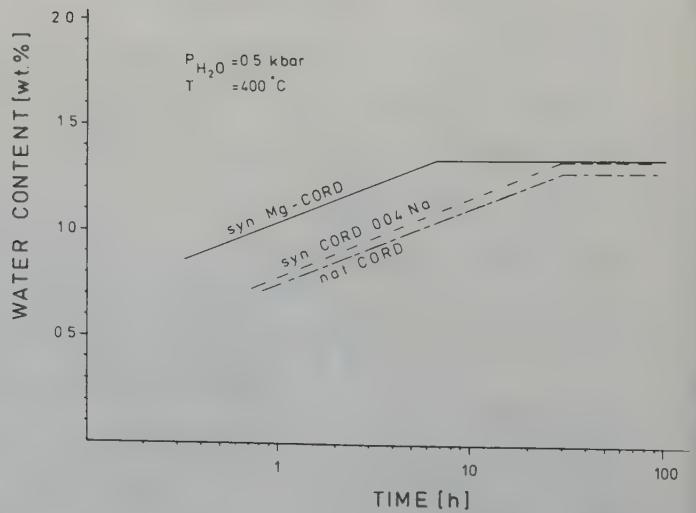


Abb. 5-19 b ↑

Abb. 5-19 a ↓

Abb. 5-19 a-d



synthetische Na-haltige und der natürliche Cordierit nur unvollständig hydratisiert. Dies wird durch die Inhomogenität des Brechungsindex in den beiden Pulverpräparaten (Abb. 5-18 b u. c) besonders deutlich. Da einerseits die beiden synthetischen Cordierite aus submikroskopisch kleinen und miteinander verwachsenen Kristallindividuen bestehen - Korngrößenuntersuchungen an beiden Cordieriten ergaben jeweils Kristallitgrößen $\leq 1 \mu\text{m}$ (s. Kap. 3.5) -, andererseits der synthetische Na-haltige Mg-Cordierit und der natürliche Cordierit bei gleichem Na-Gehalt (0.04 Na p.F.E.) auch ein ähnlich inhomogenes optisches Erscheinungsbild haben, wird die unvollständige Hydratation des synthetischen Na-haltigen Mg-Cordierits und des natürlichen Cordierits als Indiz für den reaktionshemmenden Einfluß der Na^+ -Ionen gewertet.

Abb. 5-18 a-c) Phasenkontrastmikroskopische Bilder von unterschiedlich stark hydratisierten Cordieriten.

a) synthetischer Na-freier Mg-Cordierit. Die Probe ist optisch homogen, der Gleichgewichtswassergehalt ist erreicht (im Foto: gleichmäßig dunkler Kontrast).

b) stark aufgemörserter synthetischer Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E.

c) natürlicher Cordierit "IND"

Bei b) und c) ist der Gleichgewichtswassergehalt nicht erreicht, entsprechend inhomogen erscheint der mittlere Brechungsindex (im Foto: helle und dunkle Kontraste).

Hydratationsbedingungen für alle drei Proben: 1.0 kbar, 350 °C, 24 h.

Maßstab: 1 cm = 30 μm



Abb. 5-18 a

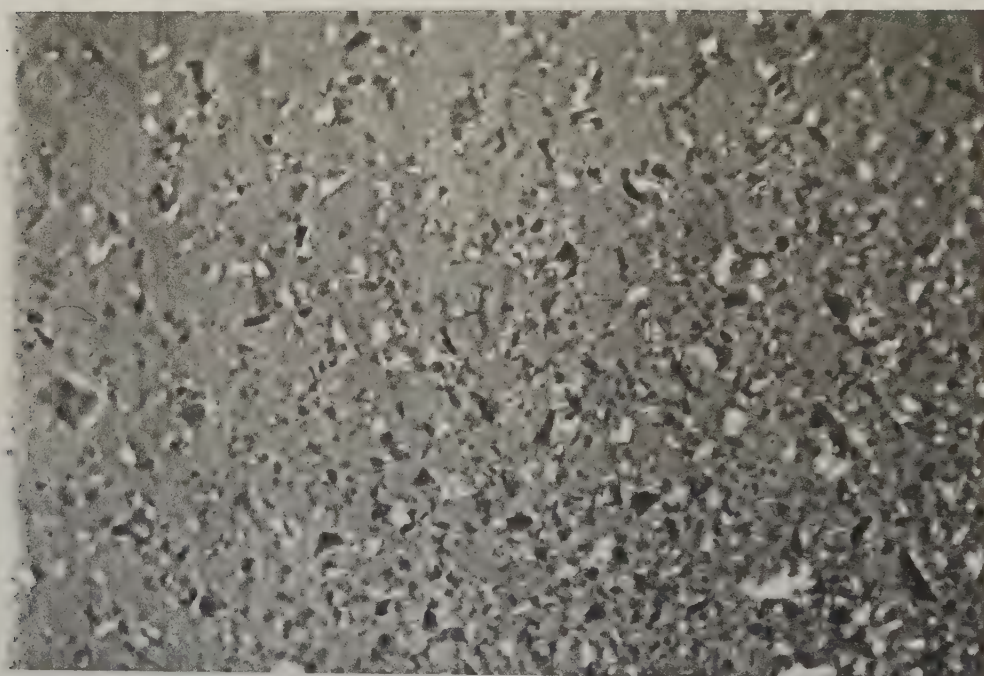
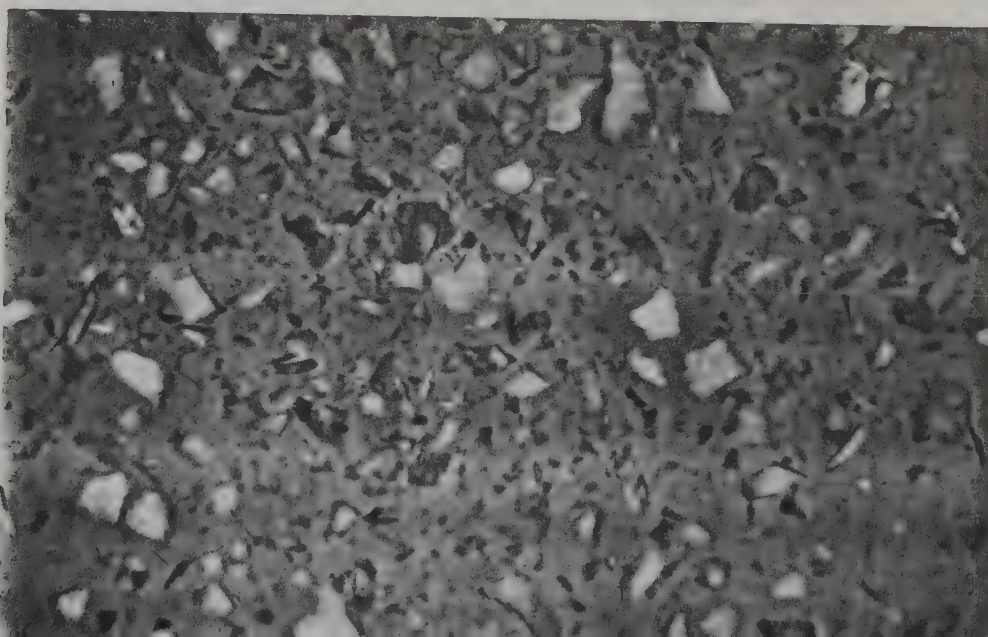


Abb. 5-18 b ↑

Abb. 5-18 c ↓



Die Hydratation von trockenem Na-haltigem synthetischem Mg-Cordierit (0.04 Na p.F.E.) auf den Gleichgewichtswassergehalt erfolgt ebenso wie in dem benutzten natürlichen Cordierit "IND" etwa um den Faktor 5-7 langsamer als in synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit (Abb. 5-19 a-d). Dieses langsamere Einstellen des Gleichgewichtszustandes in Na-haltigem Cordierit kann jedoch nicht mit unterschiedlich hohen Gleichgewichtswassergehalten von Na-freien bzw. Na-haltigen Mg-Cordieriten begründet werden (etwa bei 2.0 kbar/400 °C, Abb. 5-19 c), denn diese sind bei den untersuchten PT-Bedingungen bei 0.5 kbar/400 °C und bei 1.0 kbar/350 und 400 °C für die verschiedenen Cordierite in etwa gleich hoch. Es fällt jedoch auf, daß

1) die Hydratation von synthetischem Na-haltigem Mg-Cordierit und von natürlichem Cordierit bei gleichen PT-Bedingungen (0.5 kbar/400 °C) auf einem nahezu identischen Hydratationspfad erfolgt (Abb. 5-19 a).

2) der Hydratationsverlauf der Na-haltigen Cordierite (synthetische und natürliche) im $\log t - H_2O$ Diagramm im Vergleich zu synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit zu höheren Zeiten hin in etwa parallel-verschoben ist (Abb. 5-19 a, b, d).

Diese Parallelverschiebung entlang der Zeitachse deutet darauf hin, daß Na^+ -Ionen in synthetischem Cordierit den gleichen reaktionshemmenden Einfluß ausüben wie in natürlichem Cordierit und damit die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung entscheidend beeinflussen. Dies erscheint um so erstaunlicher, da einerseits die Kristallgröße der synthetischen Cordierite als gleich angesehen werden kann $< 1 \mu m$, wobei jedoch nicht klar ist, ob dies auch die diffusions-effektive Korngröße ist -, andererseits die Kristallgröße der synthetischen Cordierite aber 1-2 Größenordnungen kleiner ist als die der natürlichen Cordierite. Daher wird der in etwa gleiche Hydratationsverlauf von synthetischem Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. und der des natürlichen Cordierits "IND" dahingehend interpretiert, daß - zumindest bei der Hydratation - die unterschiedliche Korngröße von synthetischem bzw. von natürlichem Cordierit nur eine untergeordnete Rolle spielt und daß die Na^+ -Ionen einen deutlich stärkeren Einfluß auf den Hydrationsablauf ausüben als die Korngröße. Bei 2.0 kbar/400 °C weicht der Hydratationsverlauf von synthetischem Mg- und Na-haltigem Cordierit von dem sonst beobachteten Hydratationsschema ab. Dieses abweichende Hydratationsverhalten kann nicht erklärt werden. Es fällt jedoch auf,

daß bereits bei der Hydratation von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit hier eine deutliche Anomalie festgestellt wurde, insofern, als daß die Hydratation auf den Gleichgewichtswassergehalt bei 2.0 kbar/400 °C langsamer erfolgt als bei 1.0 kbar/400 °C und somit von dem sonst üblichen Zusammenhang zwischen Druck und Gleichgewichtseinstellung - steigender Druck beschleunigt das Equilibrieren - abweicht.

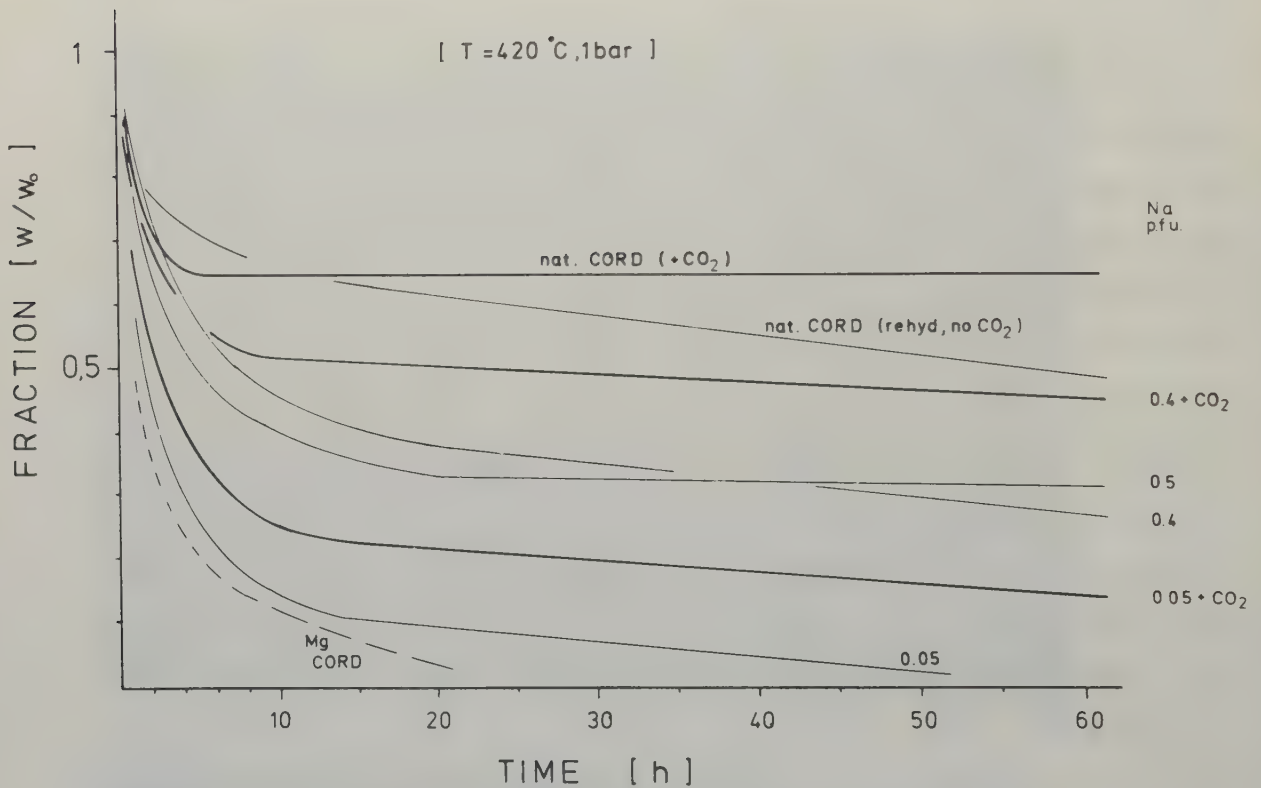


Abb. 5-20)

Vergleich der Dehydratationskinetik von synthetischen Na-freien, von synthetischen Na-haltigen Mg-Cordieriten (unterschiedliche Na-Gehalte) und von natürlichem Cordierit "COBO" während ihrer Temperung bei 1 bar und 420 °C, bis zu 60 h. Die Ausgangswassergehalte sind auf 1 normiert. Die Dehydratation in synthetischem Mg-Cordierit erfolgt um so langsamer, je höher die Na-Gehalte sind. Durch geringe Mengen an zusätzlichem CO₂ (dicke Linien) wird die Dehydratation um einen weiteren Faktor verzögert (0.05 Na + CO₂, 0.4 Na + CO₂). Natürlicher Cordierit entwässert am langsamsten. Darüberhinaus fällt auf, daß die Dehydratationskurven Na-haltiger Cordierite mit (dicke Linien) und ohne (dünne Linien) CO₂ im Kanal jeweils parallel zueinander liegen.

Dehydratationsexperimente mit unterschiedlich hoch Na-haltigen synthetischen Mg-Cordieriten lieferten weitere Hinweise auf den hemmenden Einfluß der Na^+ -Ionen auf die H_2O -Diffusion in Cordierit.

Unter Atmosphärendruck erfolgt die Dehydratation von synthetischem Mg-Cordierit bei konstanter Temperatur um so unvollständiger, je höher der Na-Gehalt in Cordierit ist (Abb. 5-20). So konnte synthetischer Na-freier Mg-Cordierit innerhalb von 25 h vollständig dehydratisiert werden. Synthetischer Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. konnte ebenfalls noch vollständig entwässert werden, jedoch verlief die Reaktion mit 50 - 60 h schon wesentlich langsamer ab. Dagegen konnte synthetischer Mg-Cordierit mit höheren Na-Gehalten unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht mehr vollständig dehydratisiert werden. Als Funktion des Na-Gehalts wurden steigende Restwassergehalte in Cordierit beobachtet. Darüber hinaus wurde nachgewiesen, daß auch schon geringe Mengen an zusätzlichem CO_2 (≤ 0.2 Gew. %) im Kanal von Cordierit ausreichen, um die Dehydratation von Cordierit noch weiter zu beeinträchtigen. Die Dehydratation von natürlichem Cordierit erfolgte jeweils am unvollständigsten. Dies traf sowohl auf die Proben zu, die zuvor zunächst bei 1200°C in Argonatmosphäre entgast und anschließend auf den ursprünglichen H_2O -Gehalt rehydratisiert wurden, als auch auf die, welche zuvor nicht entgast und somit in natürlichem Zustand dehydratisiert wurden. Während der zuvor unbehandelte natürliche Cordierit nach starkem H_2O -Verlust zu Beginn der Dehydratation seinen H_2O -Gehalt über den gesamten Versuchszeitraum (fast 60 h) konstant hält, nimmt der H_2O -Gehalt des rehydratisierten Cordierits kontinuierlich mit der Zeit ab. Dieses kontinuierliche Entwässern wird durch zwei Faktoren begünstigt:

- 1) Der rehydratisierte natürliche Cordierit ist CO_2 -frei. Damit fehlt eine dehydratationshemmende Komponente in den Strukturkanälen dieser Cordierite und die Probe ist daher leichter zu dehydratisieren.
- 2) Über Risse innerhalb des rehydratisierten natürlichen Cordierits können die H_2O -Moleküle die Kanäle schneller verlassen. Diese Risse entstehen infolge von thermischen Spannungen, wenn der natürliche Cordierit bei hohen Temperaturen ($1000\text{-}1200^\circ\text{C}$) im Labor entgast wird (ARMBRUSTER et al. 1982). Sie sind stets senkrecht zur c-Achse ausgerichtet und bilden im Kristall neue Ebenen, die innerhalb kurzer ($t < 50$ h) Rehydratation unter PT-Bedingungen des Stabilitätsfeldes von

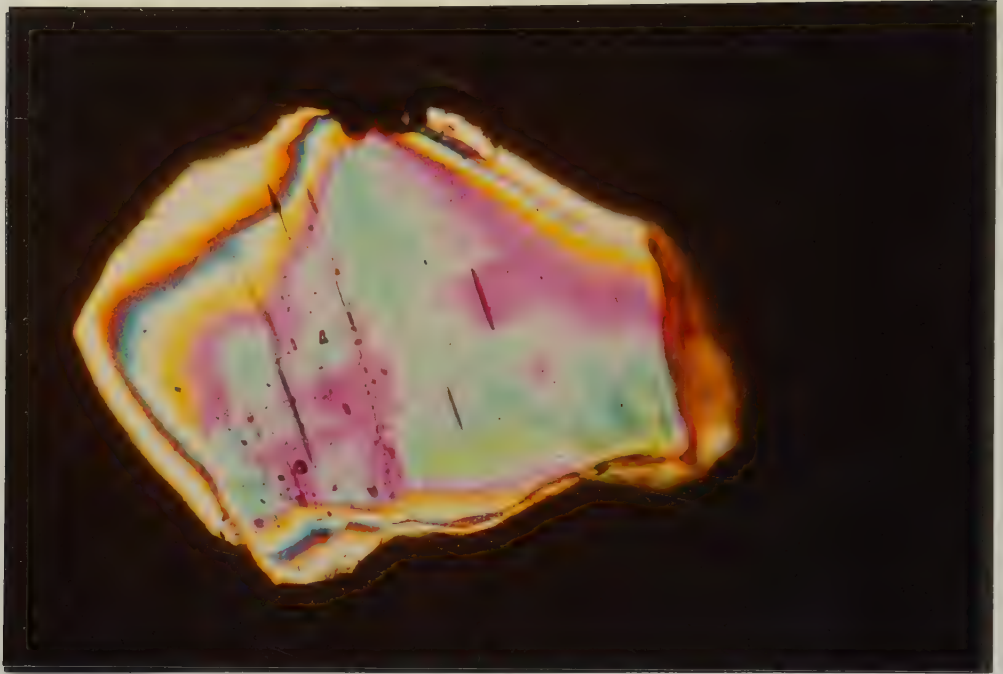


Abb. 5-21

Abb. 5-21) Partiiell entgaster natürlicher Cordieriteinkristall aus Zabargad.

Deutlich zu erkennen sind die Risse und die daran anschließenden, scharf voneinander abgegrenzten Bereiche mit unterschiedlich hoher Doppelbrechung der bereits entgasten (rot) bzw. noch nicht entgasten (grün) Partien innerhalb des Einkristalls.

Die Aufnahme entstand im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nicols.

Maßstab: lange Kante ungefähr 400 μm

Mg-Cordierit auch nicht wieder ausheilen. Infolgedessen können die H_2O -Moleküle über diese planaren Elemente, die zusätzliche Diffusions-ebenen für H_2O bilden, die Cordieritkanäle lokal schneller verlassen. MIRWALD (1984, pers. Mitt.) konnte dies an CO_2 -reichen natürlichen Cordieriten aus Zabagat (KURAT et al. 1982) nachweisen. Abbildung 5-21 zeigt solch einen Kristall unter gekreuzten Polarisatoren nach partieller Entgasung bei $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Argonatmosphäre. Die Risse im Kristall fungieren als zusätzliche Entgasungsschlote. Durch die im Vergleich zum ungestörten Kristall deutlich niedrigere Doppelbrechung zu beiden Seiten der Risse ist der unterschiedliche lokale Entgasungsgrad gut zu erkennen. Gleichzeitig geht aus der scharfen Grenze zwischen den Bereichen mit unterschiedlicher Doppelbrechung eindeutig hervor, daß die Diffusion der Gasmoleküle in Cordierit nur innerhalb der Strukturkanäle erfolgt. Eine nennenswerte Bewegung der Gasmoleküle senkrecht zu den Kanälen durch das Cordieritgitter kann ausgeschlossen werden.

An Hand der Dehydratationsexperimente unter Druck konnte das unterschiedliche Reaktionsverhalten Na-freier bzw. Na-haltiger Mg-Cordierite mit nur 0.04 Na p.F.E. noch deutlicher erkannt werden als durch die Dehydratationsexperimente bei einer Atmosphäre. Trotz dieses niedrigen Na-Gehalts der synthetischen Mg-Cordierite konnte der hemmende Einfluß der Na^+ -Ionen auf die Diffusion der H_2O -Moleküle unter Druck einwandfrei nachgewiesen werden. Um den Nachweis zu erbringen, wurde versucht, Cordierit unter Druck möglichst vollständig zu entwässern. Dies kann jedoch nur unter H_2O -freien PT-Bedingungen gelingen, denn unter P_{H_2O} ist eine vollständige Dehydratation von Cordierit nicht möglich (s. Kap. 4.1.3.2.2). Deshalb wurde H_2O -haltiger Cordierit für diese Experimente in Probenröhrchen, deren offenes Ende lediglich zugekniffen wurde, unter Argondruck dehydratisiert. Das dabei im Verlauf des Experiments freiwerdende H_2O konnte durch das offene Ende der Probenkapsel aus dem Probenraum entweichen und sich über das gesamte Bombenvolumen ausbreiten, wodurch dann $P_{H_2O} \ll P_{Ar} = P_{tot}$ wird. Auf diese Weise wurde verhindert, daß sich durch das freigesetzte H_2O innerhalb der Probenkapsel ein Wasserdruck aufbaut, der dann die vollständige Dehydratation prinzipiell unmöglich machen

würde. Andererseits gelangt bei dieser Versuchsdurchführung natürlich Argon in das Probenröhrchen. Kontrollversuche mit H_2O -freiem synthetischem Mg-Cordierit ergaben jedoch, daß Argon unter diesen niedrigen Versuchsbedingungen (2-3 kbar/400-500 °C) nicht von Cordierit aufgenommen wird. Auf Grund des großen Atomradius von Argon (1.95 Å) ist dies unter diesen niedrigen Drücken auch nicht zu erwarten. (Erst bei deutlich höheren Drücken gelang es SCHREYER et al. (1960) <10 kbar> und ARMBRUSTER (1985 a) <6 kbar>, Argon in die Kanäle von Cordierit zu drücken.)

Mit steigendem Druck und mit sinkender Temperatur wurden in synthetischem Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. und in natürlichem, zuvor unbehandeltem Cordierit sinkende Dehydratationsraten beobachtet. Durch zusätzliches CO_2 in dem synthetischen Cordierit konnte die Dehydratation auch hier noch weiter verringert werden. Synthetischer Na-freier Mg-Cordierit war in diesen Experimenten unter allen Versuchsbedingungen stets als erste Phase vollständig dehydratisiert (Abb. 5-22, 5-23, 5-24). Darüber hinaus ist in Abb. 5-24 deutlich ein Korngrößeneffekt auf die Dehydratation von natürlichem Cordierit zu erkennen. Während in der feinkörnigen Probe (Kristallfraktion $\leq 40 \mu m$) der H_2O -Gehalt merklich reduziert werden konnte, blieb dieser in einer gröberkörnigen Fraktion ($\leq 500 \mu m$) nahezu konstant.

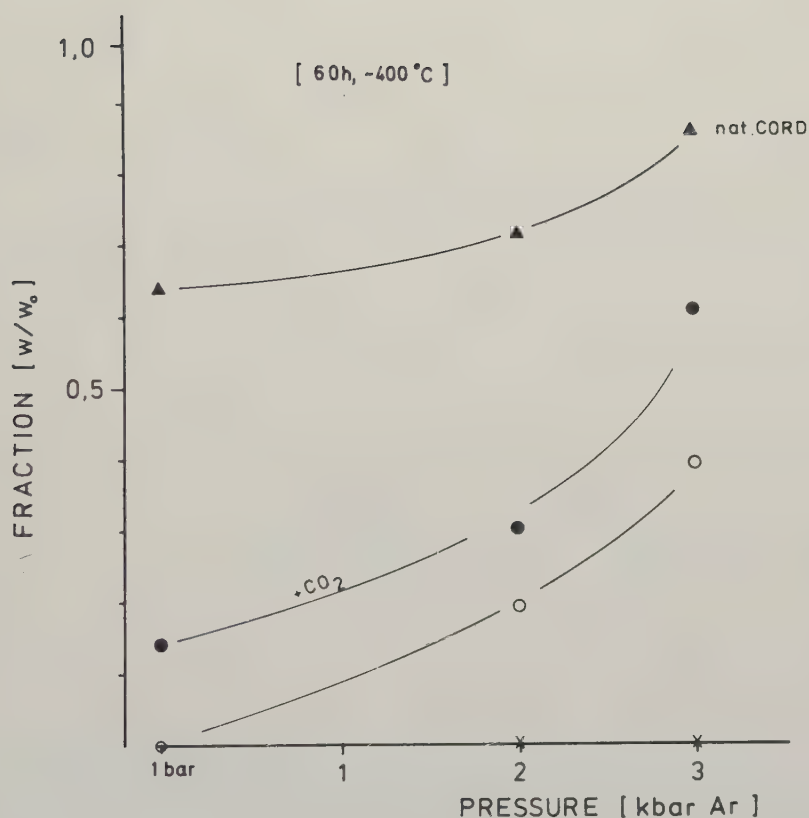


Abb. 5-22) Darstellung der "Restwassergehalte" von verschiedenen Cordieriten nach 60-stündiger Dehydratation bei 400 °C als Funktion des Argondruckes.

Der Ausgangswassergehalt ist auf 1 normiert. Die Dehydratationsexperimente bei 1 bar erfolgten bei 420 °C.

Synthetischer Na-freier Mg-Cordierit (x) war stets vollständig entwässert. Offene (CO₂-frei) und geschlossene (CO₂-haltig) Kreise gelten für synthetische Mg-Cordierite mit 0.04 Na p. F.E., Dreiecke für natürlichen Cordierit "COB0".

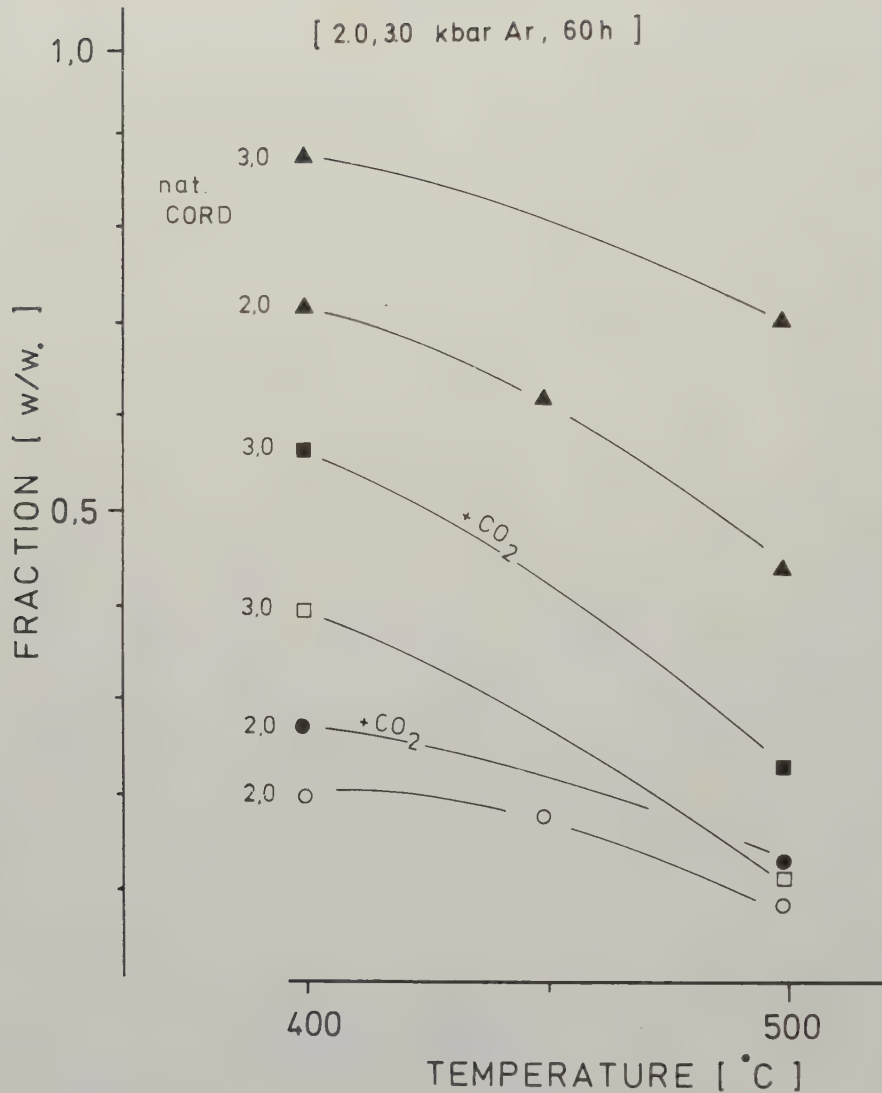


Abb. 5-23) Darstellung der "Restwassergehalte" von verschiedenen Cordieriten nach 60-stündiger Dehydratation bei 2.0, 3.0 kbar Argondruck und 400 - 500 °C. Die Ausgangswassergehalte sind auf 1 normiert. Mit steigendem Druck und sinkender Temperatur werden höhere "Restwassergehalte" in Cordierit beobachtet. Zusätzliches CO₂ (geschlossene Symbole) in den Kanälen verzögert die Dehydratation. (▲) gelten für natürlichen Cordierit "COB0" (○, □) gelten für synthetischen Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.FE

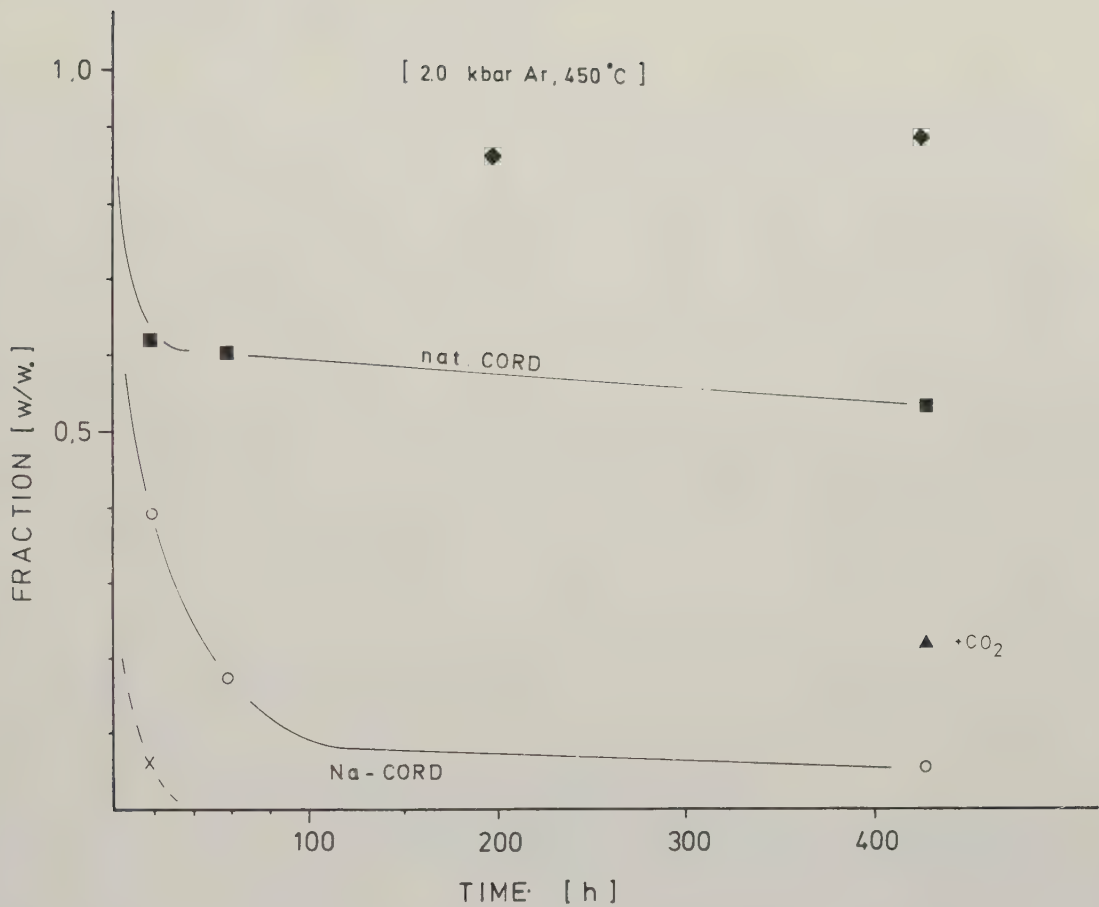


Abb. 5-24) Verlauf der Dehydratationskurven verschiedener Cordierite bei 2.0 kbar Argondruck und 450 °C als Funktion der Zeit. Die Ausgangswassergehalte sind auf 1 normiert.

Symbole:

- (x) synthetischer Na-freier Mg-Cordierit
- (o) synthetischer Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E.
- (▲) synthetischer Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. und CO₂
- (■) natürlicher Cordierit "COB0", feinkörnige Fraktion ($\leq 40 \mu\text{m}$)
- (◆) natürlicher Cordierit "COB0", grobkörnige Fraktion ($\leq 500 \mu\text{m}$)

Weitere Informationen über die Dehydratation von Cordierit ergaben sich aus Raumtemperatur-Infrarotspektroskopischen Untersuchungen, die an natürlichen und an synthetischen Na-haltigen Mg-Cordieriten vor und nach Dehydratationsexperimenten durchgeführt wurden. Die beobachteten relativen Intensitätsveränderungen der Absorptionsbanden von H_2O Typ I und Typ II konnten eindeutig mit den jeweils ermittelten H_2O -Verlusten in Cordierit korreliert werden (s. Abb. 4-24 und 4-34). Dabei wurden die Absorptionsbanden von H_2O Typ I stets stärker geschwächt als die von Typ II, bei synthetischem Cordierit mit 0.3 Na p. F.E. verschwand die Absorptionsbande von H_2O Typ I völlig (s. Abb. 4-24). Diese Beobachtungen werden so interpretiert, daß sich die bei der partiellen Dehydratation in Cordierit zurückgebliebenen H_2O -Moleküle bei der Rückumwandlung aus dem ungebundenen in den gebundenen Zustand (AINES & ROSSMAN 1984) zunächst bevorzugt als H_2O -Moleküle vom Typ II an die Na^+ -Ionen anlagern. Dadurch sorgen sie für die für Na in Cordierit typische 8-fach Koordination (lokaler Ladungsausgleich) und stabilisieren damit das Kation in seiner Position in den Sechseringen (ARMBRUSTER 1985). Erst wenn alle Na^+ -Ionen auf diese Weise mit H_2O -Molekülen abgesättigt sind, gehen die restlichen noch ungebundenen Moleküle in den Zustand von H_2O Typ I über (vgl dazu Abb. 5-8).

5.3.4 Berechnung der Aktivierungsenergie für die Dehydratation von synthetischem Mg-Cordierit

HOROWITZ & METZGER (1963) beschrieben ein mathematisches Verfahren, um aus dem Verlauf der TG-Kurven im thermogravimetrischen Experiment kinetische Parameter für die Entgasung einer Substanz zu berechnen. ZIMMERMANN (1981) benutzte diese Methode, um die für die Dehydratation von natürlichem Cordierit erforderliche Aktivierungsenergie zu bestimmen.

Bei der thermogravimetrischen Analyse verändert sich der Wassergehalt von Cordierit als Funktion der linear ansteigenden Temperatur. Dabei ist die Reaktionsratenkonstante k sowohl konzentrationsabhängig

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dW}{W_t dt} = - k C^n \quad (5-34)$$

mit C = Konzentration

W, W_t = Gewicht der Substanz, nach einer
Zeit t

n = 1 für eine Reaktion 1. Ordnung

als auch temperaturabhängig

$$k = -Z * \exp (-E_a / RT) \quad (5-35)$$

mit Z = präexponentieller Faktor

E_a = Aktivierungsenergie (J/Mol)

R = all. Gaskonstante (8.314 J/Mol K)

T = Temperatur in Kelvin

Die Methode von HOROWITZ & METZGER (1963) beruht auf der Kombination dieser beiden Abhängigkeiten.

$$\frac{dW}{W_t dt} = - Z * \exp (-E_a / RT) \quad (5-36)$$

Setzt man für die Aufheizrate $\frac{dT}{dt} = q$ ein, ergibt sich nach

Integration

$$\ln W/W_0 = \int_0^T \frac{Z}{q} * \exp(-E_a / RT) dt \quad (5-37)$$

mit W = Gewicht der Substanz bei T
 W_0 = Ausgangsgewicht

Bei einer bestimmten Temperatur T_s , mit $T = T_s + \theta$, ist $W/W_0 = 1/e$.
 Des weiteren gilt bei $\theta/T_s \ll 1$ für

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s + \theta} = \frac{1}{T_s(1 + \theta/T_s)} = \frac{1 * \theta/T_s}{T_s} \quad (5-38)$$

Mit dieser Vereinfachung ergibt sich aus Gleichung 5-37

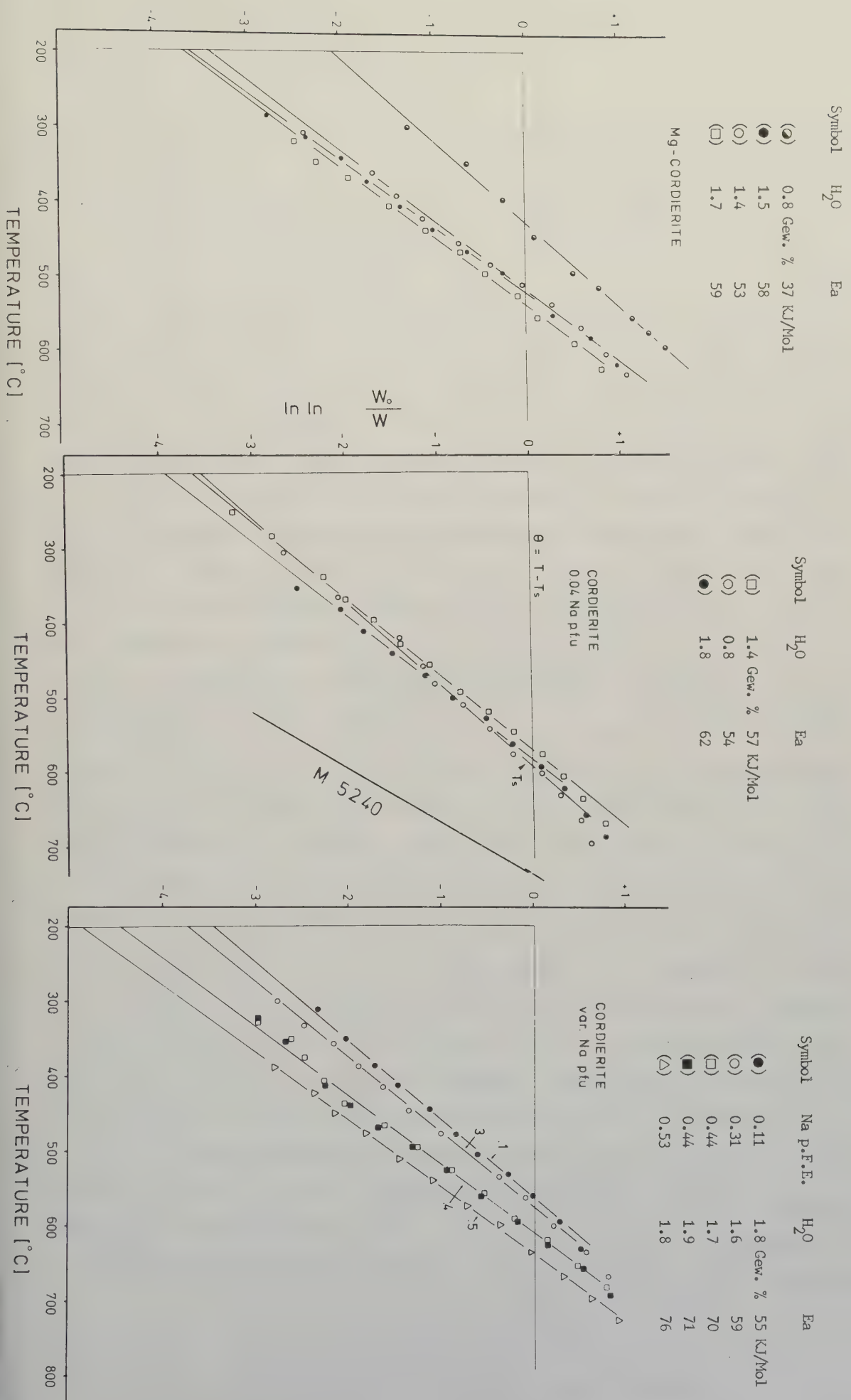
$$\begin{aligned} \ln \frac{W}{W_0} &= - \frac{Z}{q} * \frac{RT_s^2}{E_a} \exp \frac{-E_a}{RT_s} * (1 - \theta/T_s) \theta \\ &= - \frac{Z}{q} * \frac{RT_s^2}{E_a} \exp \frac{-E_a}{RT_s} * \exp \frac{E_a \theta}{RT_s^2} \end{aligned} \quad (3-39)$$

Bei $T = T_s$ ist $\theta = 0$; $W/W_0 = 1/e \Rightarrow \ln W/W_0 = \ln(1/e) = -1$.
 Dann ergibt sich aus Gleichung 5-39

$$-1 = - \frac{Z}{q} * \frac{RT_s^2}{E_a} * \exp(-E_a / RT_s) \quad (5-40)$$

Setzt man jetzt diesen Ausdruck (5-40) für den entsprechenden Teil von Gleichung 5-39 ein, erhält man die auswertbare Gleichung

Abb. 5-25 a-c) Graphische Darstellung der Gleichung 5-41 mit den Daten aus den thermogravimetrischen Dehydratationsexperimenten. Aus der Lage der Geraden kann die Aktivierungsenergie für die Dehydratation berechnet werden. Zum Vergleich ist eine "Dehydratationsgerade" aus der Arbeit von ZIMMERMANN 1981 (Cordierit M5240) mit dargestellt.



$$\ln W/W_o = - \exp \frac{E_a \theta}{RT_s^2}$$

bzw.

$$\ln \ln W_o/W = - \frac{E_a \theta}{RT_s^2} \quad (5-41)$$

Trägt man die linke Seite der Gleichung 5-41 gegen die Temperatur auf, so ergeben sich für ein bestimmtes Temperaturintervall linear angeordnete Punkte (Abb. 5-25). Aus dem Achsenabschnitt der Geraden bei einer Temperatur θ ($\theta = T - T_s$) und der Temperatur T_s (für $\ln \ln W_o/W = 0$) können die Aktivierungsenergien mit Gleichung 5-41 berechnet werden.

Die Berechnungen ergaben, daß die für die Dehydratation erforderliche Aktivierungsenergie bei konstantem Chemismus vom H_2O -Gehalt, und bei konstantem H_2O -Gehalt vom Na- und vom CO_2 -Gehalt abhängt (JOCHUM 1985), (Tabelle 5.4). In Abhängigkeit vom H_2O -Gehalt wird ein leichter, für Na-freien sowie für Na-haltigen synthetischen Mg-Cordierit (0.04 Na p.F.E.) ein etwa gleicher Anstieg der Aktivierungsenergie beobachtet (Abb. 5-26 a). Zusätzliches CO_2 (nach JOHANNES & SCHREYER (1979) ungefähr 0.5 Gew. %) in synthetischem Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. erhöht die Aktivierungsenergie von 55 KJ/Mol (CO_2 -frei) auf 69 KJ/Mol (CO_2 -haltig) (Abb. 5-26 a). Abbildung 5-26 b zeigt die Aktivierungsenergie als Funktion des Na-Gehalts p.F.E.. Bei ungefähr konstantem H_2O -Gehalt erhöht sich die Aktivierungsenergie zunächst von 59 KJ/Mol (Na-freier Mg-Cordierit) auf 62 KJ/Mol (Na 0.04). Zwischen Na-Gehalten von 0.04 und 0.1 wird eine Diskontinuität beobachtet, bei der die Aktivierungsenergie auf 55 KJ/Mol absinkt. Zu höheren Na-Gehalten hin steigt diese dann wieder und erreicht für Cordierit mit 0.53 Na p.F.E. 76 KJ/Mol. Die beobachtete Diskontinuität kann mit einem Strukturwechsel von orthorhombischen, niedrig Na-haltigen Mg-Cordierit in hexagonalen, höher Na-haltigen Mg-Cordierit korreliert werden (vgl. dazu Kap. 1.1.1).

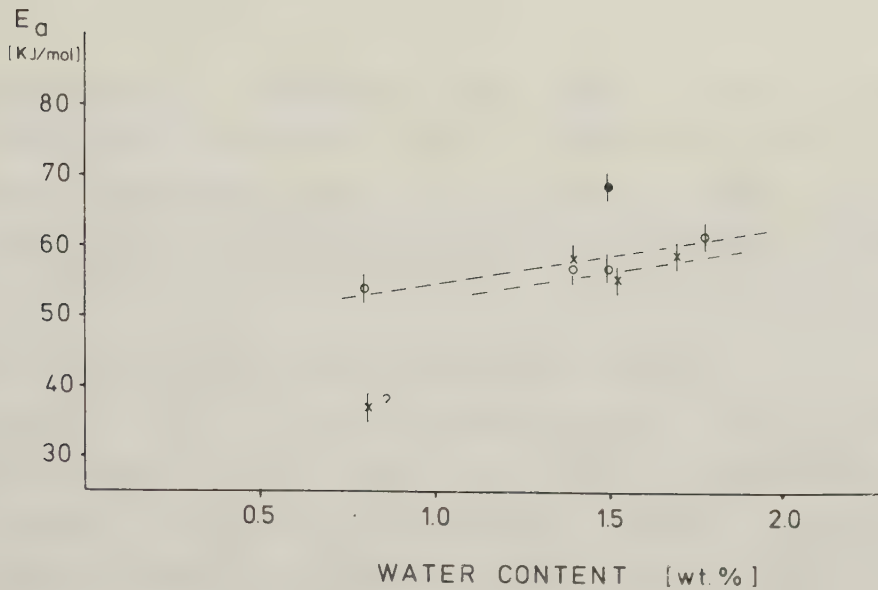


Abb. 5-26 a) Darstellung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom H_2O -Gehalt. Für Na-freien und für Na-haltigen Cordierit wird eine leichte, in beiden Fällen etwa gleiche Zunahme der Aktivierungsenergie mit dem H_2O -Gehalt beobachtet.

Symbole: (x) synthetischer Na-freier Mg-Cordierit

(O) synthetischer Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E.

(●) synthetischer Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E.
+ 0.5 Gew. % CO_2

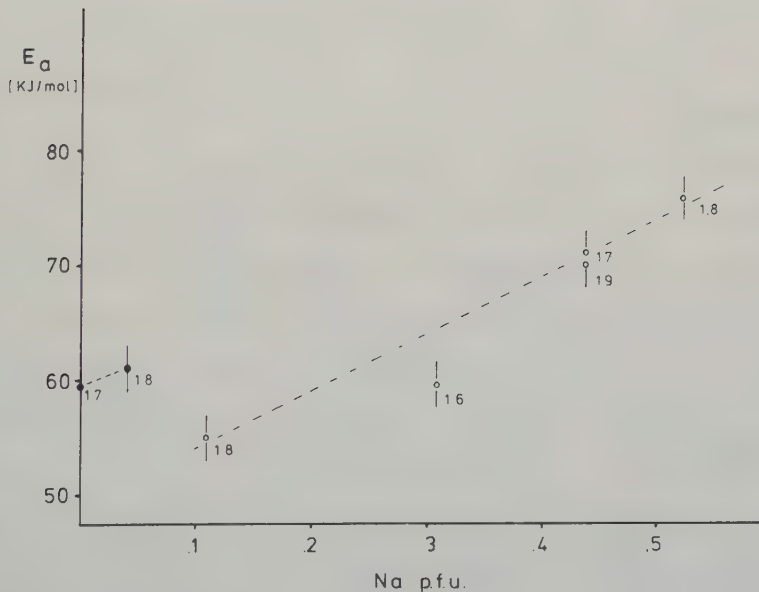


Abb. 5-26 b) Verlauf der Aktivierungsenergie als Funktion des Na-Gehalts p. F.E. bei ungefähr konstantem H_2O -Gehalt (Zahlen in Gew. % an den Symbolen). In Abhängigkeit des Na-Gehalts erhöht sich die zur Dehydratation erforderliche Aktivierungsenergie. Der Versatz der Geraden zwischen 0.05 und 0.1 Na p.F.E. wird mit einem Strukturwechsel in Cordierit von orthorhombisch nach hexagonal erklärt.

Im Vergleich zu den in dieser Arbeit berechneten Aktivierungsenergien wurden von LEPEZIN & MELENEVSKIY (1977), ZIMMERMAN (1981), LEPEZIN et al. (1983) und MIRWALD (1982c) an natürlichen Cordieriten deutlich höhere Aktivierungsenergien bestimmt (Tab. 5.5). LEPEZIN & MELENEVSKIY (1977) und ZIMMERMAN (1981) konnten dabei eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von den Cordieritbildungsbedingungen erkennen. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden aus verschiedenen Gründen keine thermogravimetrischen Dehydratationsexperimente an natürlichen Cordieriten durchgeführt. Zum einen konnte in der benutzten DTG-DTA Apparatur nur bei normalem Atmosphärendruck gearbeitet werden. Ein Testversuch ergab dann auch, daß das zweiwertige Eisen des natürlichen Cordierits unter schutzgasfreien Versuchsbedingungen bei hohen Temperaturen aufoxidiert wurde und somit der TG-Kurvenverlauf nicht mehr auswertbar war. Zum anderen ist die Dehydratation von Cordierit, und damit verbunden auch die dafür erforderliche Aktivierungsenergie, von der Korngröße der Cordierite abhängig (KABLITZER 1967, LEPEZIN et al. 1983, diese Untersuchung Abb. 5-24). Da diese jedoch in den natürlichen und in den synthetischen Cordieriten deutlich verschieden ist (Kap. 3.5) und die diffusionseffektive Korngröße der synthetischen Cordierite nicht genau bekannt ist, ist allein aus diesem Grund der Vergleich der an natürlichen bzw. an synthetischen Cordieriten bestimmten Aktivierungsenergien uneingeschränkt nicht möglich. Darüber hinaus wird die Aktivierungsenergie, wie die Untersuchung an synthetischem Cordierit ergab, durch die jeweils individuellen Kanalfüllungen (Na-, CO₂-Gehalt) beeinflusst. Dies wird sich sicherlich auch in natürlichem Cordierit auf die für die Dehydratation erforderliche Aktivierungsenergie auswirken. Möglicherweise sind so die unterschiedlich hohen Aktivierungsenergien in natürlichen Cordieriten (vor allem wenn diese nach der gleichen Methode ermittelt wurden, s. Literaturdaten in Tabelle 5.4) erklärbar.

Tab. 5.4: Vergleich der Aktivierungsenergien (Ea), die für die vollständige Dehydratation von synthetischen Na-freien bzw. Na-haltigen Mg-Cordieriten erforderlich sind.

Ea für synthetische Na-freie Mg-Cordierite

H ₂ O-Gehalt (Gew. %)	T _s (K)	Θ _s	-lnln [W _o /W]	Ea (kJ/Mol)
0.8	703	230	2.05	36.6
1.4	803	330	3.6	58.5
1.53	798	325	3.4	55.4
1.7	813	340	3.65	59.0

Ea für synthetische Mg-Cordierite mit 0.04 Na p.F.E.

H ₂ O-Gehalt (Gew. %)	T _s (K)	Θ _s	-lnln [W _o /W]	Ea (kJ/Mol)
0.8	873	400	3.4	54.0
1.4	848	375	3.6	57.0
1.5	850	377	3.55	56.6
1.78	863	390	3.9	62.0
1.5 +CO ₂	923	450	4.4	68.9

Ea für synthetische Mg-Cordierite mit verschiedenen Na-Gehalten

H ₂ O-Gehalt (Gew. %)	T _s (K)	Θ _s	-lnln [W _o /W]	Ea (kJ/Mol)	Na-Gehalt (Na p.F.E.)
1.77	843	370	3.45	55.1	0.11
1.63	858	385	3.7	58.8	0.31
1.7	889	417	4.44	70.1	0.44
1.9	883	411	4.5	70.9	0.44
1.8	918	445	4.85	76.4	0.53

Literaturdaten

Autor	Ea (kJ/Mol)	Cordierit
Sugiura (1959)	80 - 130	nat. Cordierit
Lepezin (1977)	100 - 270	nat. Cordierit
Zimmerman (1981)	80 - 130	nat. Cordierit
Lepezin (1983)	170	nat. Cordierit
Mirwald (1982 c)	120	nat. Cordierit (Soto)

5.3.5 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für die H₂O-Diffusion in Cordierit

Auf der Basis von Hydratations- und Dehydratationsexperimenten wurden die Diffusionskoeffizienten für die H₂O-Diffusion in Cordierit berechnet. Da weder die H₂O-Konzentration noch deren zeitliche Veränderung ortsabhängig ermittelt werden konnten und der H₂O-Gehalt in Cordierit stets als "Pauschalkonzentration" bestimmt wurde, dürfen die Ergebnisse dieser Berechnungen nur als vorsichtige Abschätzungen betrachtet werden. In Systemen, in denen ein Konzentrationsgefälle dc/dx von der Zeit abhängt, werden die Diffusionsvorgänge durch das 2. Ficksche Gesetz beschrieben. Betrachtet man den Diffusionskoeffizienten als konzentrations- und als ortsunabhängig, was strenggenommen nur für die Selbstdiffusion gilt, in erster Näherung aber für zahlreiche Diffusionsprobleme zutrifft (MEYER 1968), so kann das 2. Ficksche Gesetz als

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5-42)$$

formuliert werden. Unter der Annahme, daß die Diffusion der H₂O-Moleküle eindimensional erfolgt und zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten ein Kugelmodell zu Grunde gelegt wird (LEPEZIN et al. (1983), können über das Gleichungssystem

$$\frac{M_t}{M} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} * \exp \left(\frac{-D n^2 \pi^2 t}{r^2} \right) \quad (5-43)$$

(CRANK 1975, LEPEZIN et al. 1983)

mit M = Ausgangswassergehalt
 M_t = bis zu einer Zeit t abgegebene Wassermenge
 n = 7
 D = Diffusionskoeffizient (cm²/sec)
 t = Zeit (sec)
 r = Kugelradius, als 10 µm angenommen

die Diffusionskoeffizienten für H₂O in Cordierit berechnet werden

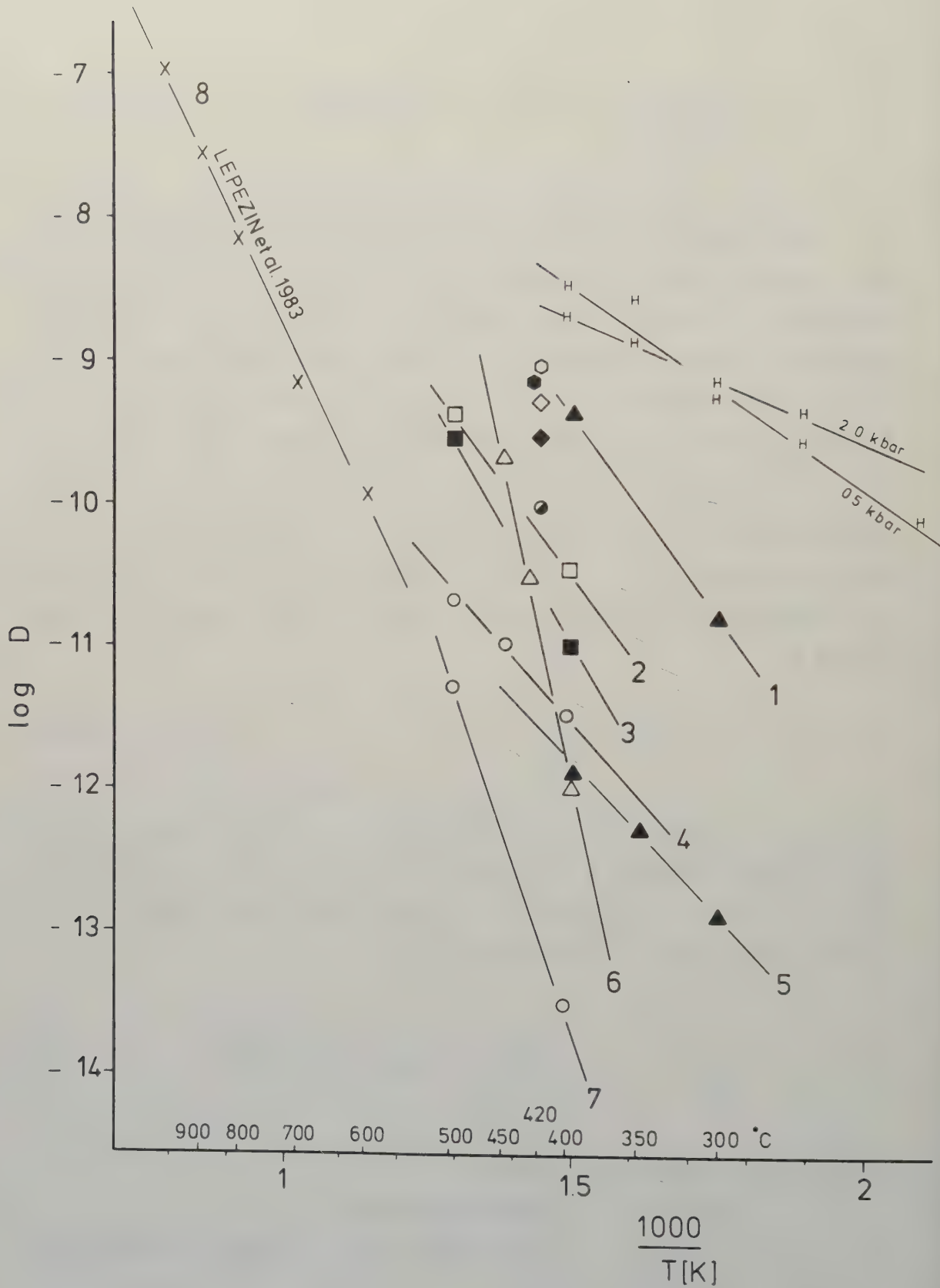


Abb. 5-27) Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für die H_2O -Diffusion in Cordierit. Näheres siehe Text und Tab. 5.5.

(Tabelle 5.5). Diese Reihe (Gleichung 5-43) wurde nach dem 7. Glied abgebrochen ($n = 7$), da noch höhere Ordnungen vernachlässigbar klein waren. Trägt man die errechneten Daten in ein Arrheniusdiagramm ein (Abb. 5-27), so werden folgende Gesetzmäßigkeiten deutlich:

1) Aus den Daten der thermogravimetrischen Dehydratationsexperimente bei 1 bar/420 °C wurden in der Reihenfolge

synthetischer Mg-Cordierit, CO_2 -frei	
synthetischer Mg-Cordierit, CO_2 -haltig	
synthetischer Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E., CO_2 -frei	
synthetischer Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E., CO_2 -haltig	
natürlicher Cordierit "COB0"	

kleiner werdende Diffusionskoeffizienten berechnet.

2) Diese Reihenfolge ergibt sich auch aus den Daten der Dehydratationsexperimente unter Argondruck (3 kbar/400, 450, 500 °C). Für synthetischen Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E., CO_2 -frei (Gerade 2) bzw. CO_2 -haltig (Gerade 3), werden größere Diffusionskoeffizienten berechnet als für die Dehydratation von natürlichem Cordierit "COB0" (Gerade 4).

3) Aus dem Abstand der Gerade (1) zu Gerade (5) wird der Einfluß des Wasserdrucks auf die partielle Dehydratation von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit mit jeweils hohem Startwassergehalt (2 Gew. %) deutlich. Die für die partielle Dehydratation bei 2 kbar Wasserdruck (Gerade 5) berechneten Diffusionskoeffizienten sind um ungefähr zwei Größenordnungen kleiner als die für 1 kbar berechneten (Gerade 1).

4) Aus dem Vergleich der Geraden (1) und (6) ergeben sich die Unterschiede bei der partiellen Dehydratation bei 1.0 kbar von synthetischem Mg-Cordierit mit hohem Ausgangswassergehalt (Gerade 1, 2 Gew. %) und mit nur mittlerem Ausgangswassergehalt (Gerade 6, 1.6 Gew. %)(vgl. Kap. 4.1.3.2.1).

5) Die jeweils kleinsten Diffusionskoeffizienten wurden für die H_2O -Diffusion in natürlichem Cordierit berechnet (s. ) bei den thermogravimetrischen Experimenten, s. Gerade (4) bei der Dehydratation unter Argondruck). Gerade (7) gilt für die partielle Dehydratation von rehydratisiertem Cordierit "IND" mit mittlerem Ausgangswassergehalt (1.7 Gew. %) bei 1.0 kbar.

6) Die größten Diffusionskoeffizienten wurden mit den Daten aus den

Hydratationsexperimenten mit synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit (H) berechnet. Bei 400 °C sind diese um ungefähr 3 Größenordnungen größer als die für die partielle Dehydratation von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit mit mittlerem H₂O-Gehalt bestimmten Diffusionskoeffizienten. Bezieht man die Experimente zur partiellen Dehydratation von natürlichem Cordierit "IND" (Gerade 7) in diesen Vergleich mit ein, so ergibt sich bei 400 °C sogar ein Unterschied von fünf Größenordnungen.

Damit bestätigen diese Berechnungen die bislang erarbeiteten Ergebnisse zur H₂O-Diffusion in Cordierit. Zum Vergleich der in dieser Untersuchung berechneten Diffusionskoeffizienten sind die von LEPEZIN et al. (1983) ermittelten Diffusionskoeffizienten für die H₂O-Diffusion in natürlichem Cordierit (berechnet nach Gleichung 5-43 aus den Daten thermogravimetrischer Untersuchungen, Kornradius $r = 11 \mu\text{m}$) mit dargestellt. In bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten stimmen die Daten von LEPEZIN et al. (1983) und die hier bestimmten - abgesehen von Gerade (6) - gut überein. Extrapoliert man die Daten von LEPEZIN et al. zu tiefen Temperaturen, so ergeben sich im Vergleich zu den in dieser Arbeit berechneten niedrigere isotherme Diffusionskoeffizienten. Dieser Unterschied kann damit erklärt werden, daß für die Berechnungen der Diffusionskoeffizienten für synthetischen Mg-Cordierit ebenfalls eine diffusionseffektive Korngröße von 20 μm (effektiver Diffusionsweg $r = 10 \mu\text{m}$) angenommen wurde. Diese ist sicherlich zu groß, sie entspricht der optisch ermittelten mittleren Kornaggregatgröße der synthetischen Cordierite (s. Kap. 3.5). Die mit diesem Radius berechneten Werte stellen daher maximale Diffusionskoeffizienten dar. Für kleinere Radien verschieben sich diese, bei gleichbleibender Temperaturabhängigkeit, zu etwas niedrigeren Werten.

Tabelle 5.5_{a-c} Diffusionskoeffizienten für die H₂O-Diffusion in synthetischen Na-freien Mg-Cordieriten, in synthetischen Mg-Cordieriten mit 0.04 Na p.F.E. und in natürlichen Cordieriten.

a: Diffusionskoeffizienten für die H₂O-Diffusion in Cordierit, berechnet aus Dehydratationsdaten

Probe	Dehydratations- bedingungen (kbar/°C) $P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$	Diffusionskoeffizient (cm ² /sec)	log D	Symbol (Abb. 5-27)
synth. Mg-Cord.	1.0/450	$2.00 \cdot 10^{-10}$	-9.7 ± 0.2	Gerade 6
Na-frei, 1.6 % H ₂ O	1.0/425	$2.51 \cdot 10^{-11}$	-10.6 ± 0.2	
	1.0/400	$1.00 \cdot 10^{-12}$	-12.0 ± 0.1	
synth. Mg-Cord.	1.0/400	$3.72 \cdot 10^{-10}$	-9.4 ± 0.2	Gerade 1
Na-frei, 2.0 % H ₂ O	1.0/300	$1.58 \cdot 10^{-11}$	-10.8 ± 0.2	
synth. Mg-Cord.	2.0/400	$1.58 \cdot 10^{-12}$	-11.8 ± 0.2	Gerade 5
Na-frei, 2.0 % H ₂ O	2.0/350	$1.99 \cdot 10^{-12}$	-12.3 ± 0.2	
	2.0/300	$1.26 \cdot 10^{-13}$	-12.9 ± 0.2	
nat. Cord. "IND"	1.0/500	$5.01 \cdot 10^{-12}$	-11.3 ± 0.2	Gerade 7
rehydratisiert	1.0/400	$3.16 \cdot 10^{-14}$	-13.5 ± 0.2	
$P_{\text{tot}} = P_{\text{Ar}}$				
synth. Mg-Cord.	3.0/500	$3.98 \cdot 10^{-10}$	-9.4 ± 0.2	Gerade 2
0.04 Na	3.0/400	$3.16 \cdot 10^{-11}$	-10.5 ± 0.1	
synth. Mg-Cord.	3.0/500	$2.82 \cdot 10^{-10}$	-9.55 ± 0.1	Gerade 3
0.04 Na plus CO ₂	3.0/400	$9.12 \cdot 10^{-12}$	-11.04 ± 0.15	
nat. Cord. "COB0"	2.0/500	$2.0 \cdot 10^{-11}$	-10.7 ± 0.1	Gerade 4
1.39 % H ₂ O	2.0/450	$1.0 \cdot 10^{-11}$	-11.0 ± 0.1	
0.7 % CO ₂	2.0/400	$3.16 \cdot 10^{-12}$	-11.5 ± 0.1	

Tab. b) Diffusionskoeffizienten für die H₂O-Diffusion in Cordierit, berechnet aus den Daten der thermogravimetrischen Dehydratationsexperimente

Probe	Dehydratations- bedingungen (bar/°C)	Diffusionskoeffizient (cm ² /sec)	log D	Symbo (Abb. 5-2)
synth. Mg-Cord. Na- und CO ₂ -frei	1bar/420	8.71 * 10 ⁻¹⁰	-9.06 ± 0.2	⬡
synth. Mg-Cord. Na-frei plus CO ₂	1bar/420	6.60 * 10 ⁻¹⁰	-9.18 ± 0.1	⬢
synth. Mg-Cord. 0.04 Na, CO ₂ -frei	1bar/420	5.01 * 10 ⁻¹⁰	-9.3 ± 0.1	◊
synth. Mg-Cord. 0.04 Na plus CO ₂	1bar/420	2.88 * 10 ⁻¹⁰	-9.54 ± 0.15	◆
nat. Cord. "COB0" 1.39 % H ₂ O, 0.7 % CO ₂	1bar/420	1.07 * 10 ⁻¹⁰	-9.97 ± 0.1	●
nat. Cord. "COB0" rehydratisiert, 1.5 % H ₂ O	1bar/420	1.0 * 10 ⁻¹⁰	-10.0 ± 0.1	○

Tab. c) Diffusionskoeffizienten für die H₂O-Diffusion in Cordierit, berechnet aus den Daten der Hydratationsexperimente

Probe	Hydratations- bedingungen (kbar/°C) P _{tot} = P _{H2O}	Diffusionskoeffizient (cm ² /sec)	log D	Symbo (Abb. 5-2)
synth. Mg-Cord. Na-frei	0.5/400	5.01 * 10 ⁻⁹	-8.3 ± 0.2	H
	0.5/350	2.51 * 10 ⁻⁹	-8.6 ± 0.2	
	0.5/300	5.02 * 10 ⁻¹⁰	-9.3 ± 0.2	
	0.5/250	2.51 * 10 ⁻¹⁰	-9.6 ± 0.1	
	0.5/200	7.08 * 10 ⁻¹¹	-10.15 ± 0.1	
	2.0/400	1.99 * 10 ⁻⁹	-8.7 ± 0.2	H
	2.0/350	1.26 * 10 ⁻⁹	-8.9 ± 0.2	
	2.0/300	6.31 * 10 ⁻¹⁰	-9.2 ± 0.2	
	2.0/250	3.98 * 10 ⁻¹⁰	-9.4 ± 0.1	

Der Gleichgewichtswassergehalt von Cordierit wird im wesentlichen durch drei Faktoren beeinflusst: durch den Wasserdruck, durch die Temperatur und durch den Chemismus von Cordierit selbst. Bei der Frage, inwieweit sich die im Experiment bei verschiedenen PT-Bedingungen an synthetischen Mg-Cordieriten ermittelten Gleichgewichtswassergehalte auf natürliche übertragen lassen, spielt zwangsläufig der Chemismus die ausschlaggebende Rolle. Dabei muß zunächst zwischen dem Einfluß der Oktaederbesetzungen - Mg, Fe, Mn - und dem Einfluß verschiedener Kationen und leichtflüchtiger Gemengteile innerhalb der Strukturkanäle von Cordierit auf die Gleichgewichtswassergehalte unterschieden werden. Nach neuesten Untersuchungen von BOBERSKI (1986) ergeben sich keine eindeutigen Hinweise darauf, daß die Gleichgewichtswassergehalte von Cordierit unter den Sauerstoffugazitätsbedingungen des Wüstit-Eisen Puffers mit der Mg--Fe Substitution variieren. Demnach können die von WOOD (1973) angenommenen höheren Gleichgewichtswassergehalte eisenhaltiger Cordierite nicht bestätigt werden. Über den Einfluß von oktaedrisch koordiniertem Mangan auf die Höhe des Wassergehalts sind bislang noch keine systematischen Untersuchungen durchgeführt worden. Die wenigen dazu existierenden Daten (DASGUPTA et al. 1974) deuten jedoch nicht darauf hin, daß es einen solchen gibt. Da die Mn-Gehalte natürlicher Cordierite im allgemeinen jedoch nur sehr gering sind ($<< 0.05$ Mn p.F.E., LEAKE 1960, LEPEZIN et al. 1976), kann davon ausgegangen werden, daß, selbst wenn Mn im Oktaeder den Gleichgewichtswassergehalt beeinflussen sollte, dieses sich wohl nur geringfügig auswirkt. Insgesamt kann daher der Einfluß der Oktaederbesetzungen auf den Gleichgewichtswassergehalt von Cordierit, insbesondere im Vergleich zu dem der Kanalkomponenten, vernachlässigt werden. Diese Annahme wird auch durch Untersuchungen von KIRCHNER (1984) bekräftigt, der einen starken Einfluß von kanalgebundenem Lithium, jedoch keinen von oktaedrisch koordiniertem Lithium auf den Gleichgewichtswassergehalt beobachtet hat.

Bei den Komponenten, die von den Strukturkanälen des Cordierits aufgenommen werden, muß zwischen denen, welche unter konstanten PT-Bedingungen die Gleichgewichtswassergehalte senken und denen, die

sie erhöhen, unterschieden werden. In die erste Gruppe fallen all diejenigen, die wegen ihrer Größe in den großen Hohlräumen (Position 001/4) der Strukturkanäle lokalisiert sind und daher allein aus Raumgründen den Gleichgewichtswassergehalt senken sollten, da sie den H_2O -Molekülen den Platz wegnehmen. Dazu zählen die leichtflüchtigen Gemengteile (CO_2 , Ar, etc.) und die größeren Kationen (K^+ , Cs^+), die auf Grund ihrer großen Ionenradien nicht in die Engstellen der Strukturkanäle eingebaut werden können. Im Falle von CO_2 wurde dieser Einfluß von JOHANNES & SCHREYER (1981) nachgewiesen. Für K-haltige Mg-Cordierite liegen bislang noch nicht genug H_2O -Daten vor (WOLFSBORFF 1986, pers. Mitt.), es wurden jedoch IR-Banden von H_2O -Typ II beobachtet. Dies deutet möglicherweise sogar eher darauf hin, daß die Gleichgewichtswassergehalte durch das Kalium nicht gesenkt, sondern erhöht werden.

Im Gegensatz dazu müssen die kleineren Kationen (z.B. Na^+ , Li^+) wegen ihrer Wechselwirkung mit den H_2O -Molekülen und weil sie in den Engstellen innerhalb der Strukturkanäle lokalisiert sind als die Komponenten angesehen werden, welche die Gleichgewichtswassergehalte von Cordierit unter konstanten PT-Bedingungen prinzipiell erhöhen. Für Natrium konnte dieser Einfluß im Rahmen meiner Untersuchung nachgewiesen werden. Für Lithium im Kanal wurde es von KIRCHNER (1984) beobachtet (s. Kap. 1.1.3.2).

Bei dem Versuch, die bei verschiedenen PT-Bedingungen an synthetischen Cordieriten bestimmten Gleichgewichtswassergehalte auf natürliche zu übertragen, muß daher auf jeden Fall der Einfluß der "Kanalkationen" und der von CO_2 auf den H_2O -Gehalt mit berücksichtigt werden. Im Falle der Kationen bezieht sich dies vor allem auf Natrium, das als einziges der genannten praktisch in allen natürlichen Cordieriten vorkommt. Da der Na-Gehalt natürlicher (Li- und Be-freier) Cordierite im allgemeinen 0.05 Na p.F.E. nicht übersteigt (Li- und Be-haltige Cordierite haben höhere Na-Gehalte ASCHREYER et al. 1979, ARMBRUSTER & IROUSCHEK 1983, GORDILLO et al. 1985), sollten deshalb in Zukunft bei der Betrachtung der H_2O -Gehalte natürlicher Cordierite die in dieser Arbeit an synthetischem Mg-Cordierit mit 0.04 Na p. F.E. bestimmten Gleichgewichtswassergehalte zugrunde gelegt werden. Dies ist vor allem dann von Bedeutung, wenn aus dem Wassergehalt von Cordierit Minimalwasserdrücke bei der Gesteinsbildung abgeschätzt werden sollen, denn für Na-haltige

Mg-Cordierite (0.04 Na p.F.E.) sind die Isohydronen - im Vergleich mit denen Na-freier Mg-Cordierite - zu tieferen Drücken hin verschoben (vgl. Abb. 5-10).

Aus dem Umbiegen der Isohydronen von einer positiven in eine negative dP/dT -Abhängigkeit bei tiefen Temperaturen folgt, daß in natürlichem Cordierit beim retrograden Durchqueren dieses PT-Bereichs - unabhängig vom Abkühlpfad - in Cordierit unter Gleichgewichtsbedingungen eine Dehydratationsreaktion erfolgen müßte. Da die ermittelten Gleichgewichtswassergehalte von synthetischen Cordieriten bei niedrigen PT-Bedingungen ($< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) jedoch alle deutlich niedriger sind als die in natürlichen Cordieriten an der Erdoberfläche gefundenen Wassergehalte (vgl. Abb. 5-9 und 1-7), andererseits aber nach dem derzeitigen Wissensstand davon ausgegangen werden kann, daß diese (natürlichen) Wassergehalte zu hoch sind, als daß sie den Gleichgewichtswassergehalten natürlicher Cordierite bei sehr niedrigen PT-Bedingungen entsprechen, muß davon ausgegangen werden, daß die in natürlichen Cordieriten gefundenen H_2O -Gehalte nach ihrer Equilibrierung bei höheren PT-Bedingungen im Verlauf der allmählichen Hebung und Abkühlung des Gesteins zu irgendeinem Zeitpunkt bzw. zu irgendeinem $P_{\text{H}_2\text{O}}$ -T fixiert worden sein müssen. Auf Grund der relativ hohen H_2O -Gehalte in natürlichen Cordieriten muß dies entweder vor oder aber spätestens während der PT-Bereich mit negativ ansteigenden Isohydronen durchquert wurde, geschehen sein. Zum einen wird das Einfrieren des Wassergehalts durch niedrige Temperaturen und höhere Drücke begünstigt. Zum anderen wird dieser Prozeß des Einfrierens aber auch noch zusätzlich durch Kationen und größere Gasmoleküle innerhalb der Strukturkanäle von Cordierit verstärkt. Eine besondere Rolle kommt dabei wiederum dem Natrium zu, das ja praktisch in allen natürlichen Cordieriten vorhanden ist. Durch ihren Einbau in die Engstellen der Strukturkanäle können die Na^+ -Ionen die Funktion von Stöpseln übernehmen, wodurch die Kanäle für die H_2O -Diffusion blockiert werden. Dadurch kann, vor allem bei niedrigen Temperaturen oder höheren Drücken, die Dehydratation entweder ganz oder aber zumindest in hohem Maße eingeschränkt werden. In Zusammenwirkung mit CO_2 -Molekülen könnte sich ein solcher Na-Block erst recht für die H_2O -Moleküle als unüberwindlich erweisen (Abb. 6-1). Der für synthetischen, Na-freien Mg-Cordierit ermittelte PT-Bereich, in dem

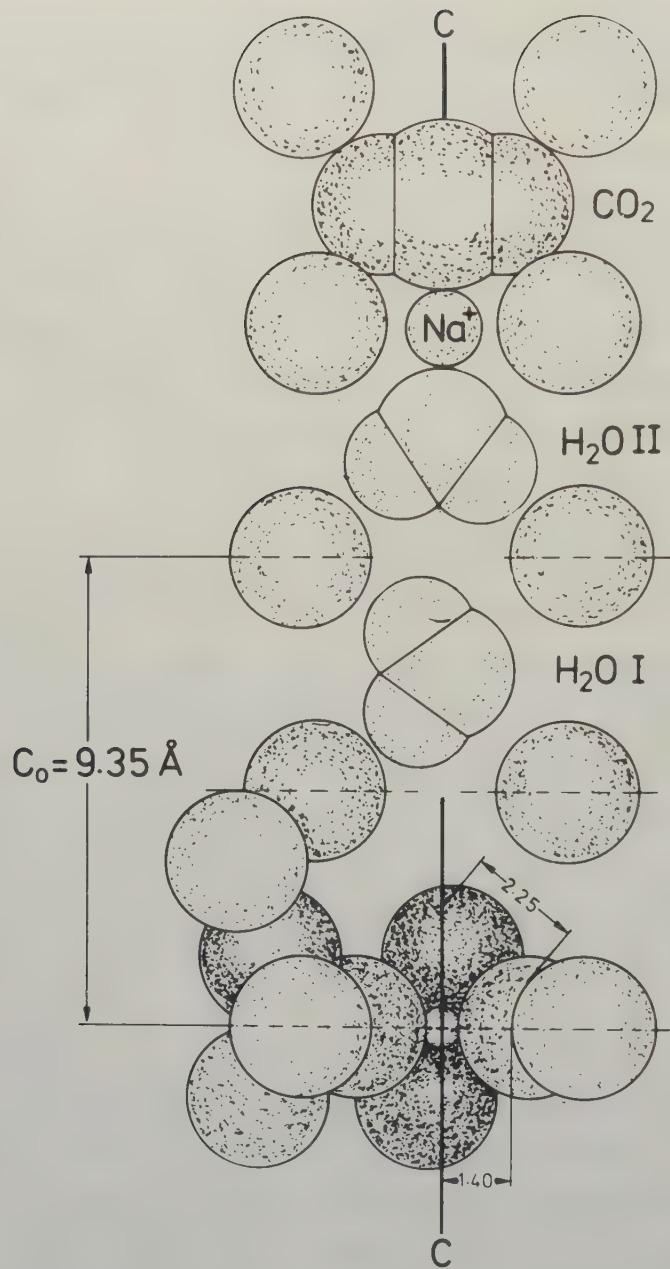


Abb. 6-1) Schematische Darstellung des Strukturkanals von Cordierit mit den in natürlichen Cordieriten üblichen Kanalkomponenten H_2O , CO_2 und Na^+ -Ionen. Die Na^+ -Ionen, insbesondere in Verbindung mit den großen CO_2 -Molekülen, können die Funktion von Stöpseln übernehmen, welche die Strukturkanäle für die Diffusion der H_2O -Moleküle aus den Kanälen heraus verschließen.

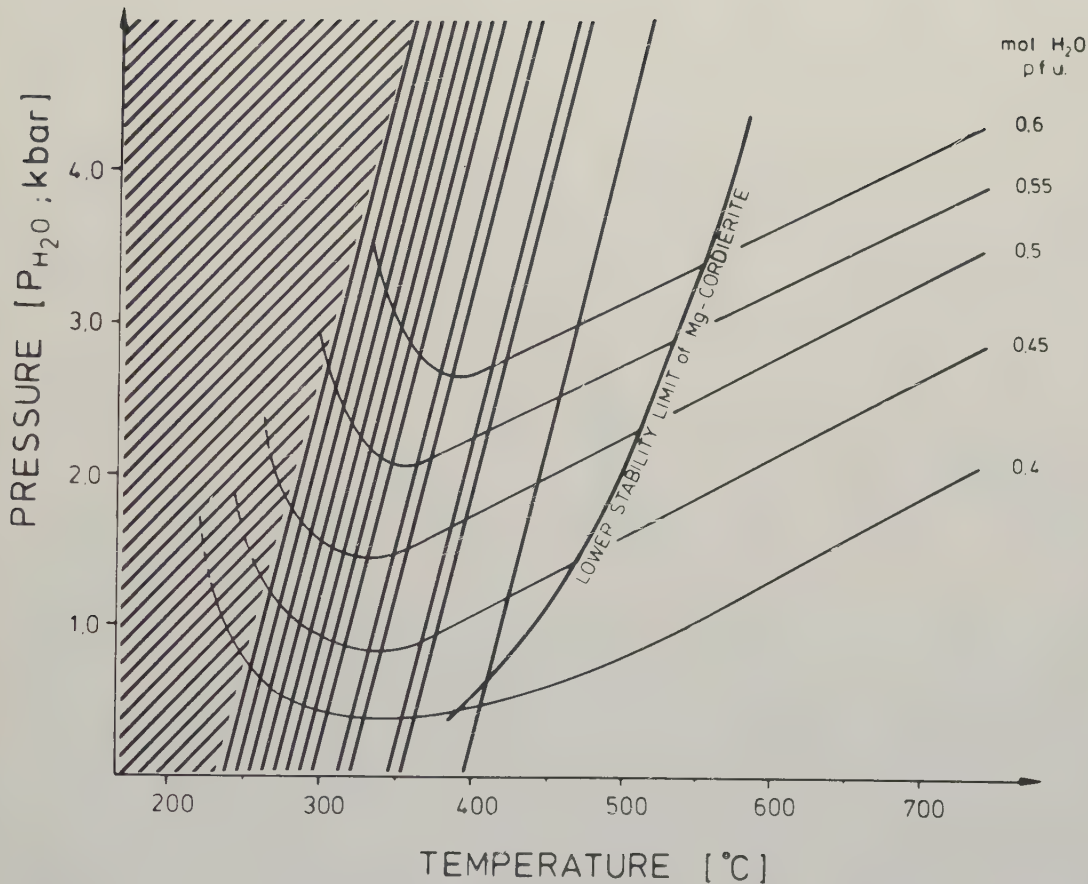


Abb. 6-2) Darstellung des PT-Bereichs (steil stehende Linien), in dem natürlicher Cordierit seinen H₂O-Gehalt nicht mehr reduziert. Wie weit sich die kinetische Schwelle im Vergleich zu Mg-Cordierit (schraffierter Bereich, vgl. Abb. 5-16) zu höheren Temperaturen hin verschiebt, wird für verschiedene natürliche Cordierite individuell unterschiedlich sein, mit Sicherheit aber wird der PT-Bereich mit negativ ansteigenden Isohydronen überdeckt.

der einmal in Cordierit eingestellte H_2O -Gehalt - zumindest unter Laborbedingungen nicht mehr nachvollziehbar - nicht mehr reduziert werden konnte, wird sich daher für natürliche Cordierite zu höheren Temperaturen hin erweitern (Abb. 6-2). Wie weit sich eine solche kinetische Schwelle letztendlich zu höheren Temperaturen hin verschiebt, kann allgemeingültig experimentell nicht bestimmt werden. Dies ist auch sicherlich für natürliche Cordierite, z.B. wegen ihrer unterschiedlichen Na- und CO_2 -Gehalte, individuell verschieden. Auf Grund der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse kann aber mit Sicherheit davon ausgegangen werden, daß sich die kinetische Schwelle über den PT-Bereich mit negativ ansteigenden Isohydronen hinweg zu höheren Temperaturen hin erstreckt. Andernfalls ließen sich die hohen H_2O -Gehalte natürlicher Cordierite nicht erklären (s. Abb. 1-7). Der in natürlichem Cordierit analysierte H_2O -Gehalt stellt demnach einen metastabilen Zustand dar, dessen Höhe nicht allein als Funktion des Abkühlpfades gesehen werden darf, etwa in der Form:

Eine Abkühlung unter hohem Druck führt zu hohen H_2O -Gehalten,
eine Abkühlung unter niedrigem Druck führt zu niedrigen H_2O -Gehalten.
Vielmehr müssen bei der Beurteilung der H_2O -Gehalte natürlicher Cordierite auch die jeweils individuellen Kanalfüllungen mit berücksichtigt werden. Wenn dies allerdings geschieht, dann kann der in natürlichen Cordieriten an der Erdoberfläche gefundene H_2O -Gehalt einen Hinweis auf einen Minimalwasserdruck bei der Gesteinsbildung geben. Dieser entspräche dann den P_{H_2O} -T-Bedingungen, bei denen die Isohydronen von Cordierit umbiegen, denn diese Minima entsprechen in isobaren Schnitten PT-Bedingungen mit maximalen H_2O -Gehalten.

Die Hydratation von natürlichem Cordierit erfolgt im Experiment bei hohen Temperaturen so schnell, daß man annehmen kann, daß auch in der Natur Cordierit unter den PT-Bedingungen seines Stabilitätsfeldes mit einer vorhandenen Gasphase im Gleichgewicht steht. Dabei kann der Gleichgewichtswassergehalt von Cordierit z.B. schon bei der Cordieritbildung während prograder Metamorphose eingestellt worden sein. Bei einer späteren allmählichen Abkühlung und Druckentlastung gilt dann jedoch als Grundvoraussetzung für die metastabile Erhaltung von frischem, nicht pinitisiertem Cordierit über geologische Zeiten hinweg, daß die Hebung und Abkühlung von cordieritführenden Gesteinen in

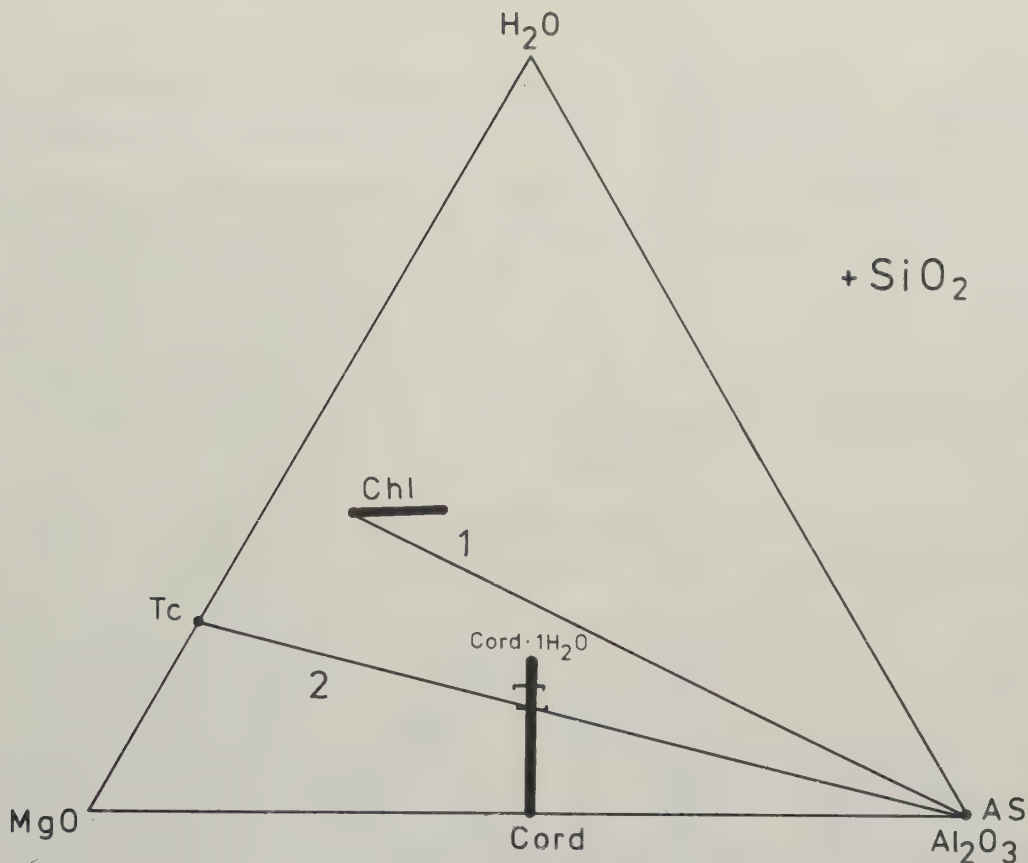


Abb. 6-3) Das System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ in der Darstellung von SiO_2 aus auf die H_2O -haltige Basisfläche. Projiziert sind nur die Phasen, die am Abbau von Mg-Cordierit bei niedrigen Temperaturen beteiligt sind. Tc: Talk, Chl: Chloritmischreihe Klinochlor - Amesit, As: Al_2SiO_5 , Cord: Mischreihe wasserfreier Cordierit - Cordierit mit 1 Mol H_2O p.F.E. .Der kleine waagerechte Strich innerhalb der Cordieritmischreihe markiert den Cordierit mit dem höchsten innerhalb des Stabilitätsfelds von Mg-Cordierit einstellbaren Gleichgewichtswassergehalt (2.5 Gew. % bzw. 0.85 Mol H_2O p.F.E., MIRWALD 1982 c). Der durch die Klammer gekennzeichnete Bereich entspricht den H_2O -Gehalten in Cordierit entlang der univarianten Kurve $\text{Tc} + \text{As} + \text{Qz} = \text{Cord}$ (Abb. 6-5, 1-5). Unter diesen PT-Bedingungen liegen die Gleichgewichtswassergehalte von Mg-Cordierit zwischen 2.1 und 2.5 Gew. % (MIRWALD 1982 c). Aus der Darstellung ist ersichtlich, daß die Reaktion (1) $\text{Chl} + \text{As} + \text{Qz} = \text{Cord} + \text{V}$ nur in Anwesenheit von Überschußwasser erfolgen kann. Dagegen kann die Reaktion (2) $\text{Tc} + \text{Qz} + \text{As} = \text{Cord}$ auch ohne freies Wasser ablaufen.

Abwesenheit von freiem H_2O erfolgt. Andernfalls - in Anwesenheit einer fluiden H_2O -haltigen Phase - wäre Cordierit innerhalb kürzester Zeit partiell oder gar vollständig in andere Phasen abgebaut (vgl. dazu Abb. 4-12). Streng genommen gilt diese Grundvoraussetzung für die Erhaltung von frischem Cordierit jedoch nur für die Abkühlung von Cordierit bei Drucken unterhalb von 6 kbar. Oberhalb dieses Druckes könnte Mg-Cordierit auch ohne eine externe Gasphase direkt in die Paragenese "Talk-Disthen-Quarz" umgewandelt werden (Abb. 6-3, siehe weiter unten).

Auf dem Weg an die Erdoberfläche kann das Gestein von seinen Bildungs-PT-Bedingungen aus prinzipiell drei verschiedenen PT-Pfaden folgen. Je nach eingeschlagenem Weg ergeben sich daraus unterschiedliche Konsequenzen für den H_2O -Gehalt in Cordierit (Abb. 6-4):

1) Eine in etwa isobare Abkühlung von aufgeheiztem Gestein bis auf eine dem regionalen geothermischen Gradienten entsprechende Temperatur erfolgt auf einem PT-Pfad, auf dem zunächst die positiven Äste der Isohydronen von Cordierit durchkreuzt werden; mit sinkender Temperatur werden also Isohydronen höherer H_2O -Gehalte geschnitten (Abb. 6-4, Pfad 1). Das bedeutet, daß auf diesem Abkühlpfad in Cordierit vorerst gar keine Dehydratation erfolgen kann. Erst dann, wenn die Isohydronen bei tiefen Temperaturen von einer positiven in eine negative dP/dT -Steigung umbiegen, könnte bei weiterer Abkühlung - dann sogar unabhängig vom Abkühlpfad, entsprechend dem geothermischen Gradienten - der Dehydrationsprozess beginnen. Da die Isohydronen jedoch erst unterhalb der PT-Bedingungen der postulierten kinetischen Schwelle umschwenken, ist die Temperatur bereits zu niedrig, um noch eine nennenswerte H_2O -Diffusion aus Cordierit heraus zu erwarten. Aus diesem Grund kann man in der Tat davon ausgehen, daß eine Abkühlung unter hohem Druck auch zu hohen H_2O -Gehalten in Cordierit führt. Diese Überlegungen decken sich mit den Untersuchungsergebnissen von KUREPIN (1985). KUREPIN ermittelte auf Grund thermodynamischer Berechnungen in dem System Mg-Cordierit- H_2O - CO_2 , daß sich die H_2O - und die CO_2 -Gehalte natürlicher Cordierite bei einer nahezu isobaren Abkühlung - zumindest bei Temperaturen oberhalb von 500 °C - nicht verändern.

2) Eine Druckentlastung des Gesteins bei gleichzeitiger Abkühlung könnte auf einem PT-Pfad erfolgen, der annähernd parallel zu den Isohydronen verläuft (Abb. 6-4 Pfad 2). Dazu wäre ein geothermischer

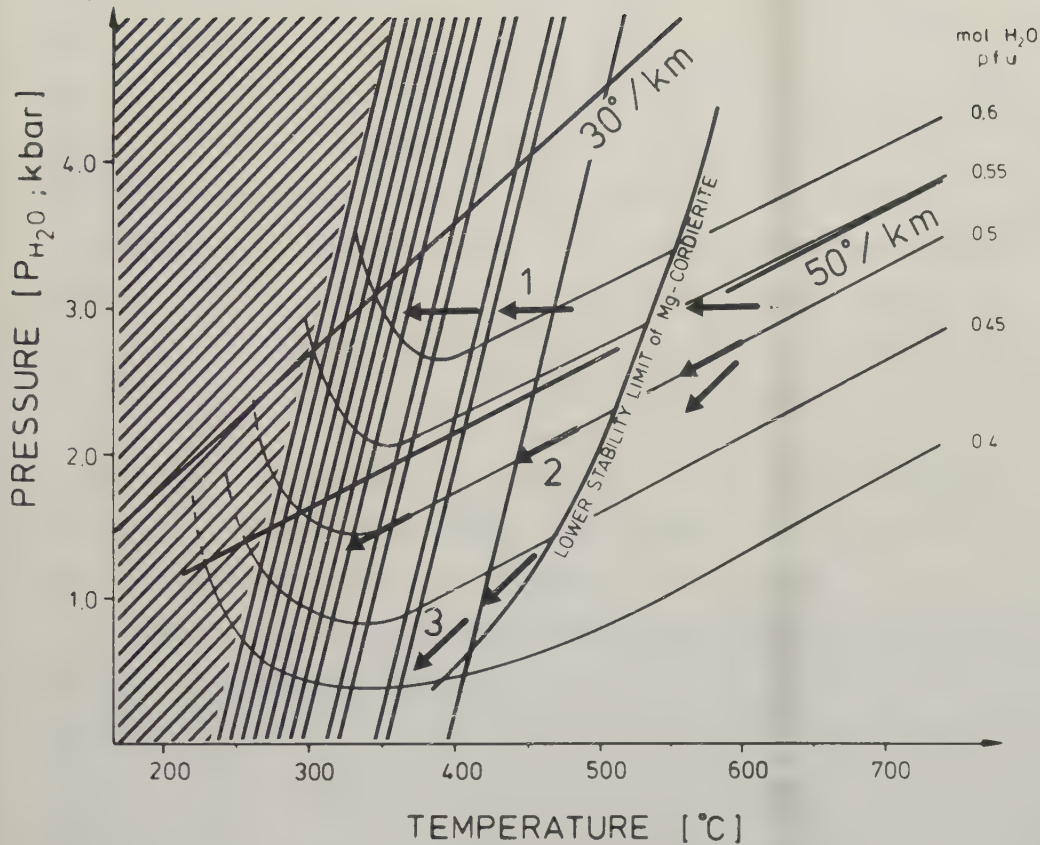
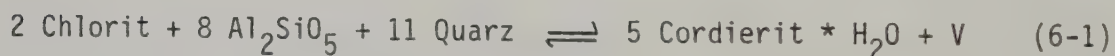


Abb. 6-4) Schematischer Verlauf dreier unterschiedlicher PT-Pfade für die Abkühlung und die Hebung von Gesteinen aus seichtem Krustenniveau (Pfeile 1, 2, 3). Mit dargestellt sind die Isohydronen von Mg-Cordierit (H_2O -Gehalt in Mol p.F.E.), die univariante Kurve $Chl + As + Qz = Cord + V$, der PT-Bereich der kinetischen Schwelle für synthetischen bzw. natürlichen Cordierit und zur Orientierung der PT-Verlauf von zwei linearen geothermischen Gradienten (30° , $50^\circ/km$, berechnet für eine mittlere Gesteinsdichte von 2.7 g/cm^3). Aus dem Verlauf der Abkühlpfade und der Lage der Isohydronen geht hervor, daß nur auf Weg (3) eine partielle Dehydratation von Cordierit bei "hohen" Temperaturen möglich ist.

Gradient von ungefähr 50 °/km erforderlich. Solche Bedingungen könnten zum Beispiel dann realisiert sein, wenn ein Batholith das Nebengestein in geringer Krustentiefe auf hohe Temperaturen aufgeheizt hat und dieses dann bei gleichzeitiger Hebung abkühlt. In diesem Fall würde der in Cordierit eingestellte H₂O-Gehalt wiederum über einen großen PT-Bereich hinweg - bis zum Umbiegen der Isohydronen in eine negative Steigung - ungefähr konstant bleiben. Erst dann, nach Verlassen eines solchen "Isohydronenpfades", könnte die Dehydratation von Cordierit beginnen. Dies würde jedoch wiederum erst unter den PT-Bedingungen erfolgen, bei denen die kinetische Schwelle bereits wirksam wäre. Das heißt, auch auf diesem Wege würden die unter hohem PT equilibrierten H₂O-Gehalte eingefroren.

3) Die offensichtlich einzige Möglichkeit, daß metastabil erhaltener Cordierit im Verlauf der Hebung und Abkühlung seinen H₂O-Gehalt reduziert, ist die, daß bei der Abkühlung die Isohydronen schon bei höheren Temperaturen in negativer Richtung geschnitten werden (Abb. 6-4 Pfad 3). Die auf einem solchen PT-Pfad - starke Druckentlastung bei gleichzeitig geringer Abkühlung - in Cordieriten metamorpher Gesteine freiwerdende Menge an H₂O ist jedoch bei weitem zu gering, als daß allein damit ein vollständiger Abbau von Cordierit erfolgen könnte. Dies soll an einem Beispiel an der bei Drücken unterhalb von 6 kbar stabilen Abbaureaktion



(SEIFERT & SCHREYER 1970) veranschaulicht werden. Bei einer theoretischen Abkühlung von

P_{H₂O} = 4 kbar, T = 600 °C (2.0 Gew. % bzw. 0.67 H₂O p.F.E.) auf

P_{H₂O} = 1 kbar, T = 400 °C (1.3 Gew. % bzw. 0.45 H₂O p.F.E.)

werden pro Mol Cordierit nur 0.22 Mol H₂O frei. Unter der Voraussetzung, daß auf diesem Abkühlpfad die gesamte freigesetzte Wassermenge innerhalb des Gesteinsverbandes bliebe, stünden für die retrograde Reaktion 5 * 0.22 Mol H₂O zu Verfügung. Da bei vollständig ablaufender Reaktion für die Bildung von 2 Mol Klinochlor (Mg₅Al₂Si₃O₁₀(OH)₈) jedoch insgesamt 8 Mol H₂O benötigt werden, könnte demzufolge der Abbau von Cordierit nur partiell, zu maximal 14 %, erfolgen.

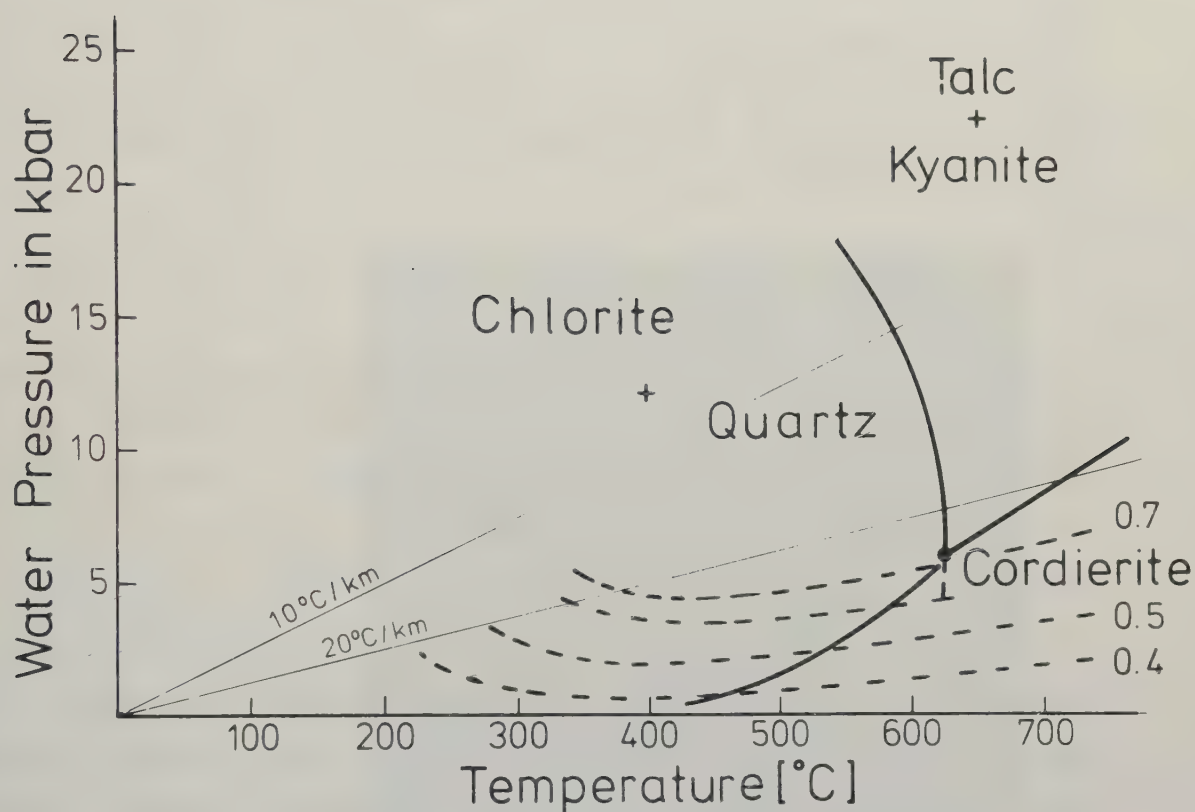
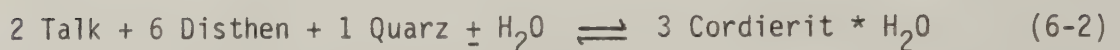


Abb. 6-5) Darstellung der Stabilitätsfelder von Mg-Cordierit und den Abbauparagenesen Talc Disthen (+ Quarz) und Chlorit Quarz (+ Alumosilikat). Dünne Linien zeigen den PT-Verlauf verschiedener geothermischer Gradienten, die gestrichelten Linien entsprechen den Isohydronen von Mg-Cordierit (0.4 bis 0.7 Mol H₂O p.F.E.). Bei einer Abkühlung oberhalb von 6 kbar ist ein direkter Abbau von Cordierit - ohne H₂O-Zufuhr - in die Paragenese Talc Disthen Quarz (vgl. Reaktion (2) in Abbildung 6-3) möglich.

erfolgen. Bei diesem Beispiel muß jedoch berücksichtigt werden, wann und unter welchen PT-Bedingungen bei dieser Art der Abkühlung und Druckentlastung das Stabilitätsfeld von Cordierit verlassen wird, und was mit dem bis zu diesem Zeitpunkt freigesetztem H_2O passiert ist. Wenn dieses Wasser dem System entzogen worden ist, dann könnte die Abbaureaktion natürlich nur noch in geringerem Umfang erfolgen.

Bei einer Abkühlung von PT-Bedingungen oberhalb von 6 kbar könnte Mg-Cordierit nach der Reaktion



(MASSONNE & SCHREYER 1983) ohne eine externe wässrige Gasphase vollständig abbauen (Abb. 6-3, 6-5), denn dieses Gleichgewicht stellt eine Dehydratationsreaktion zu tiefen Temperaturen hin dar. Entlang den PT-Bedingungen der univarianten Kurve Talk-Disthen-Quarz = Cordierit liegen die Gleichgewichtswassergehalte von Mg-Cordierit zwischen 0.7 und 0.85 Mol H_2O p.F.E. (2.1 - 2.5 Gew. % H_2O , MIRWALD 1982 c). Damit entsprechen die für die Bildung von 2 Talk erforderlichen 2 H_2O gerade der minimalen Wassermenge von 3 auf den Gleichgewichtswassergehalt hydratisierten Cordieriten. Ob diese Reaktion unter trockenen Bedingungen jedoch erfolgt, ist ein anderes kinetisches Problem. Es hängt sicherlich davon ab, wie schnell das Stabilitätsfeld der Paragenese Talk Disthen (+ Quarz) durchquert wird. Selbst wenn sich dieses unter Wasserabwesenheit metastabil noch zu tieferen PT-Bedingungen hin erweitert (weil die Paragenese Chlorit + Quarz nur unter Wasserzufuhr gebildet werden kann), bleibt prinzipiell die Frage, ob das in Cordierit gebundene H_2O für die Abbaureaktion - zur Bildung von Talk - freigegeben wird. Dies käme dann einem "Selbstmord" von Cordierit durch das eigene H_2O gleich. Oder bleibt das Wasser metastabil in Cordierit gebunden? Dies könnte ja immer dann erwartet werden, wenn bei der Abkühlung die Isohydronen höherer H_2O -Gehalte von Cordierit geschnitten werden (Abb 6-4, 1). Gegen einen "Selbstmord" sprechen eigentlich 2 Beobachtungen aus der Natur. Zum einen kommt wasserhaltiger Cordierit in großen Einkristallen von Edelsteinqualität vor, d.h. frei von jeglichen Fremdphasen. Zum anderen stellt die Pinitisierung einen für Cordierit typischen Abbauprozess dar. Da zur Bildung von Pinit (als feinkörnigem Aggregat von Serizit und Chlorit) jedoch Kaliumionen

erforderlich sind, müssen diese über eine zusätzliche fluide Phase dem Cordierit zugeführt werden. In diesem Fall kann dann im allgemeinen vom Kornrand und von Rissen im Kristall aus, aber auch von den Strukturkanälen aus (Abb. 6-6), die Pinitisierung von Cordierit, auch noch bei sehr tiefen Temperaturen von ungefähr 200 °C, erfolgen. Trocknet das Gestein später nochmals aus oder wenn primär der Anteil an fluider Phase nicht ausreichend war, bleibt Cordierit als partiell abgebautes Mineral (-relikt) metastabil erhalten.

C



Abb. 6-6) Dünnschliffabbildung (Durchlicht, gekreuzte Polarisatoren) eines partiell pinitisierten natürlichen Cordierits. Der Abbau erfolgt sowohl von den Rissen aus, aber auch streng parallel der c-Achse, d.h. möglicherweise ausgehend von den Strukturkanälen.

Zusammenfassung

Im PT-Bereich bis 4 kbar und bis 700 °C wurden Gleichgewichtswassergehalte von Cordierit bestimmt und die Kinetik der Hydratation und Dehydratation untersucht. Die Experimente dazu wurden mit synthetischen Na-freien und Na-haltigen Mg-Cordieriten und mit zwei natürlichen eisenarmen Cordieriten ($X_{\text{Mg}} = 0.95, 0.93$) durchgeführt. Besonderes Interesse galt dem Einfluß von Natrium-Ionen in den Strukturkanälen von Cordierit auf die Gleichgewichtswassergehalte und auf die Kinetik der H_2O -Austauschreaktionen. Es wurden reine Mg-Cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) und - gemäß der Substitution $\text{Na}^{(\text{K})} + \text{Al}^{(4)} = \text{Si}^{(4)}$ - unterschiedlich hoch Na-haltige Mg-Cordierite mit nominalen Na-Gehalten von 0.05, 0.1, 0.3, 0.4, 0.5 Na p.F.E. aus Oxydmischungen trocken synthetisiert. Die Wassergehalte von Cordierit wurden sowohl durch coulometrische Karl-Fischer Titration als auch optisch durch Messung des mittleren Brechungsindex ermittelt. Dazu wurde die Abhängigkeit des Brechungsindex vom H_2O -Gehalt neu bestimmt. Für die chemisch unterschiedlichen Cordierite ergaben sich folgende lineare $d\text{H}_2\text{O}/d_{\text{nm}}$ Abhängigkeiten:

Für reinen Mg-Cordierit: $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$

$$\text{H}_2\text{O} \text{ (Gew. \%)} = (n_{\text{m}} - n_{\text{no}}) / 0.0089$$

Für Mg-Cordierit mit 0.05 Na p.F.E.: $\text{Na}_{0.05}\text{Mg}_2\text{Al}_{4.05}\text{Si}_{4.95}\text{O}_{18}$

$$\text{H}_2\text{O} \text{ (Gew. \%)} = (n_{\text{m}} - n_{\text{mo}}) / 0.0085$$

Für natürlichen Cordierit: $\text{Na}_{0.04}(\text{Mg}_{1.94}\text{Fe}_{0.1})(\text{Al}_{3.95}\text{Si}_{5.01})\text{O}_{18}$

$$\text{H}_2\text{O} \text{ (Gew. \%)} = (n_{\text{m}} - n_{\text{mo}}) / 0.0091$$

mit n_{m} = mittlerer Brechungsindex der H_2O -haltigen Cordierite
 n_{mo} = mittlerer Brechungsindex der H_2O -freien Cordierite

Diese Korrelationen stimmen mit den über die Gladstone-Dale Gleichung berechneten theoretischen Beziehungen überein.

Die Gleichgewichtswassergehalte von Mg-Cordierit hängen nicht nur vom Wasserdruck und von der Temperatur, sondern auch noch von seinem Na-Gehalt ab. In dem untersuchten PT-Bereich steigen die Isohydronen von Na-freiem Mg-Cordierit bei Temperaturen oberhalb von ungefähr 400 °C mit positiver dP/dT Abhängigkeit an, d. h. mit steigendem Druck und sinkender Temperatur erhöhen sich die Gleichgewichtswassergehalte. Je nach Druck durchlaufen die Isohydronen zwischen 300 und 400 °C Minima - in isobaren Schnitten stellen diese Minima PT-Bedingungen mit maximalen Wassergehalten dar - und steigen zu noch tieferen Temperaturen mit negativer dP/dT Steigung steil an. Das bedeutet, daß hier mit abnehmender Temperatur niedrigere Gleichgewichtswassergehalte eingestellt werden. Schon durch geringe Na-Gehalte von nur 0.04 Na p.F.E. werden die Gleichgewichtswassergehalte von Mg-Cordierit erhöht. Im Vergleich zu Na-freien Mg-Cordieriten verschieben sich die Isohydronen der Na-haltigen Mg-Cordierite zu niedrigeren Drucken hin. Die an natürlichem Cordierit bei PT-Bedingungen innerhalb des Stabilitätsfeldes von Mg-Cordierit bestimmten Gleichgewichtswassergehalte stimmen recht gut mit denen von synthetischen Na-freien und Na-haltigen (0.04 Na p.f.E.) Mg-Cordieriten überein. Auf Grund der bei niedrigen Temperaturen zu langsam erfolgenden Hydratation bei gleichzeitigem raschem Abbau von Cordierit in andere wasserhaltige Silikatphasen konnten die H_2O -Gehalte von Cordierit unterhalb von 300 °C weder für natürlichen noch für synthetischen Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. bestimmt werden. Höhere Na-Gehalte in synthetischem Cordierit führen zu einer enormen Zunahme der Gleichgewichtswassergehalte. So wurden bei 1.0/2.0 kbar und 600 °C in Mg-Cordierit mit 0.53 Na p.F.E. jeweils um über 100 % (ungefähr 0.9 Mol H_2O p.F.E.) höhere Wassergehalte beobachtet als in Na-freiem Cordierit (ungefähr 0.4 Mol H_2O p.F.E.). Infrarot-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß sich mit zunehmenden Na-Gehalten auch gleichzeitig das Verhältnis von H_2O vom Typ I (mit seinem HH-Vektor parallel zur c-Achse) zu H_2O vom Typ II (mit seinem HH-Vektor senkrecht zur c-Achse) ändert. Während in Na-armen Mg-Cordieriten (Na-Gehalte $\leq$ 0.1 Na p.F.E.) der H_2O -Typ I dominiert, liegt oberhalb von 0.4 Na p.F.E. die gesamte Wassermenge in Cordierit als H_2O vom Typ II vor.

Die Kinetik der Hydratation und Dehydratation von Cordierit wurde in Zeitstudien untersucht. Synthetischer Na-freier Mg-Cordierit konnte unter allen PT-Bedingungen in kurzer Zeit - bei 0.5 kbar/200 °C in ungefähr 300 h, bei höheren PT-Bedingungen innerhalb des Stabilitätsfeldes von Mg-Cordierit in wenigen Minuten - vollständig hydratisiert werden. Während die Kinetik der Hydratation nur von Druck und Temperatur abhängt - zunehmender Druck und steigende Temperatur beschleunigen das Equilibrieren - hängt die Kinetik der Dehydratation zusätzlich noch vom H₂O-Gehalt selbst ab. Steigender Druck und sinkende Temperatur verzögern die Gleichgewichtseinstellung zwischen wässriger Gasphase und Cordierit. Dies geschieht z. T. in so starkem Maße, daß die Dehydratationsreaktion bei tiefen Temperaturen ganz zum Erliegen kommt. Darüber hinaus wird der Gleichgewichtswassergehalt von Cordierit mit nur mittlerem Ausgangs-H₂O-Gehalt (1.6 Gew. %) unter konstanten PT-Bedingungen bei partieller Dehydratation um Größenordnungen langsamer erreicht als von Cordierit mit ursprünglich hohem H₂O-Gehalt (2 Gew. %). Im Vergleich mit synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit equilibriert natürlicher Cordierit mit einer wässrigen Gasphase wesentlich langsamer, und bei der partiellen Dehydratation kommt der H₂O-Austausch schon bei erheblich höheren Temperaturen zum Stillstand als in synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit. Als Ursache für die langsamer erfolgende Hydratation und die höhere "Schließungstemperatur" für die H₂O-Diffusion bei der partiellen Dehydratation kommen Korngrößeneffekte und zusätzliche Kationen sowie CO₂ in den Strukturkanälen von natürlichem Cordierit in Betracht. Für Natrium, das innerhalb der Strukturkanäle in die Engstellen eingebaut wird, wurde dieser Einfluß durch Experimente mit synthetischen Na-haltigen Mg-Cordieriten nachgewiesen. Sowohl bei der Hydratation als auch bei der Dehydratation wird die Diffusion der H₂O-Moleküle schon durch geringe Na-Gehalte von nur 0.04 Na p.F.E. erheblich beeinträchtigt. In Dehydratationsexperimenten mit unterschiedlich hoch Na-haltigen Mg-Cordieriten wurden bei konstanten PTt-Bedingungen stets um so niedrigere Dehydratationsraten ermittelt, je höher der Na-Gehalt in Cordierit war. Durch geringe Mengen an CO₂ in den Strukturkanälen wird die Dehydratation noch weiter verzögert. Entsprechend dieser Beobachtung wurden für synthetischen Mg-Cordierit in der Reihenfolge Na-freier Mg-Cordierit, CO₂-frei; Na-freier Mg-Cordierit, CO₂-haltig;

Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E., CO_2 -frei und Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. und CO_2 niedriger werdende Diffusionskoeffizienten für die H_2O -Diffusion in synthetischem Mg-Cordierit berechnet. In natürlichem Cordierit wurden die geringsten Werte bestimmt. Insgesamt variieren die Diffusionskoeffizienten bei 400°C zwischen $5 \cdot 10^{-9}$ (Hydratation von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit) und $3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (partielle Dehydratation von natürlichem Cordierit). Die Auswertung thermogravimetrischer Dehydratationsexperimente mit synthetischen Mg-Cordieriten ergab, daß die für die Dehydratation erforderliche Aktivierungsenergie als Funktion des Na-Gehalts steigt; von ungefähr 59 JK/Mol in Na-freiem Mg-Cordierit auf ungefähr 76 KJ/Mol in Mg-Cordierit mit 0.53 Na p.F.E.

Auf der Grundlage aller Experimente mit synthetischen und natürlichen Cordieriten wurde größenordnungsmäßig ein PT-Bereich ermittelt, in dem natürlicher Cordierit seinen bei höheren PT-Bedingungen eingestellten Wassergehalt im Verlauf seiner Hebung und Abkühlung über geologische Zeiträume hinweg nicht mehr verändert. Eine solche kinetische Schwelle erstreckt sich über PT-Bedingungen, bei denen die Isohydronen von Mg-Cordierit mit negativem dP/dT Gefälle ansteigen. Spätestens beim Durchqueren dieses PT-Bereichs werden die H_2O -Gehalte in Cordierit - und zwar unabhängig vom Abkühlpfad - fixiert. Dieser Prozeß des Einfrierens wird außer durch hohe Drucke und niedrige Temperaturen noch durch Natrium in den Engstellen der Cordieritkanäle begünstigt. Dabei übernehmen die Na^+ -Ionen, auch in Kombination mit anderen Kanal-komponenten, z.B. mit CO_2 -Molekülen, die Funktion von Stöpseln, welche die Cordieritkanäle für die H_2O -Diffusion blockieren. Die in natürlichen Cordieriten analysierten H_2O -Gehalte werden daher als metastabile Zustände betrachtet, deren Höhe nicht nur als Funktion des Abkühlpfades gesehen werden darf. Vielmehr müssen auch die individuellen Kanalfüllungen natürlicher Cordierite bei der Bewertung der H_2O -Gehalte berücksichtigt werden. In diesem Fall können aus dem H_2O -Gehalt Rückschlüsse auf den Minimalwasserdruck bei der Cordieritbildung gezogen werden.

Grundvoraussetzung für die metastabile Erhaltung von natürlichem Cordierit ist seine Abkühlung in Abwesenheit von freiem H_2O .

Anhang

Tabellen mit experimentellen Daten zu den Versuchen mit synthetischen Na-freien Mg-Cordieriten	180
Tabellen mit experimentellen Daten zu den Versuchen mit synthetischen Na-haltigen Mg-Cordieriten	201
Tabellen mit experimentellen Daten zu den Versuchen mit natürlichen Cordieriten	209
Liste mit chemischen Analysen natürlicher Cordierite	215

Tab. A-1: Korrelation zwischen dem H₂O-Gehalt und dem mittleren Brechungsindex von synthetischen Na-freien Mg-Cordieriten vgl. Abb.: 4-1a-c

Mg-Cordierit Cl 1		
H ₂ O (coult.) (Gew.%)	n _m	Δ n _m (n _m -n _{m0})
0.00	1.5224	
0.41	1.5267	0.0043
0.48	1.5287	0.0063
0.51	1.5269	0.0045
0.52	1.5278	0.0054
0.70	1.5296	0.0072
0.70	1.5311	0.0087
0.72	1.5280	0.0065
0.73	1.5290	0.0066
0.77	1.5307	0.0083
0.77	1.5323	0.0099
0.78	1.5323	0.0099
0.78	1.5297	0.0073
0.79	1.5289	0.0065
0.80	1.5303	0.0079
0.85	1.5305	0.0081
0.85	1.5310	0.0086
0.90	1.5318	0.0094
0.90	1.5322	0.0098
0.92	1.5327	0.0103
0.92	1.5286	0.0062
0.98	1.5310	0.0086
1.00	1.5314	0.0090
1.07	1.5310	0.0086
1.07	1.5304	0.0080
1.12	1.5330	0.0106
1.18	1.5314	0.0090
1.19	1.5320	0.0096
1.21	1.5325	0.0101
1.21	1.5340	0.0116
1.25	1.5336	0.0112
1.30	1.5345	0.0121
1.34	1.5343	0.0119
1.37	1.5340	0.0116
1.42	1.5339	0.0115
1.46	1.5365	0.0141
1.57	1.5360	0.0136
1.70	1.5365	0.0141
2.01	1.5405	0.0180
2.01	1.5409	0.0185
2.11	1.5410	0.0186
2.21	1.5414	0.0190

Mg-Cordierit CL 2

H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	Δ n _m
0.00	1.5238	
0.33	1.5270	0.0032
0.50	1.5276	0.0038
0.65	1.5275	0.0037
0.65	1.5282	0.0044
0.72	1.5310	0.0072
0.86	1.315	0.0077
0.98	1.5321	0.0083
1.12	1.5340	0.0102
1.16	1.5337	0.0099
1.18	1.5340	0.0102
1.24	1.5350	0.0112
1.27	1.5337	0.0099
1.29	1.5363	0.0125
1.31	1.5350	0.0112
1.31	1.5351	0.0113
1.40	1.5365	0.0127
1.43	1.5368	0.0130
1.47	1.5358	0.0120
1.59	1.5377	0.0139
1.63	1.5379	0.0141
1.64	1.5403	0.0165
1.72	1.5408	0.0170
1.81	1.5395	0.0157
1.87	1.5404	0.0166
1.89	1.5402	0.0164
1.90	1.5409	0.0171

Mg-Cordierit CL 3

H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	Δ n _m
0.00	1.5240	
0.94	1.5316	0.0076
1.05	1.5341	0.0101
1.07	1.5337	0.0097
1.10	1.5343	0.0103
1.16	1.5343	0.0103
1.23	1.5363	0.0123
1.46	1.5377	0.0137
1.46	1.5377	0.0137
1.57	1.5385	0.0145
1.60	1.5384	0.0144
1.60	1.5388	0.0148
1.65	1.5387	0.0147
1.71	1.5385	0.0145
1.88	1.5403	0.0163
1.95	1.5417	0.0177
1.96	1.5410	0.0170
2.04	1.5436	0.0196
2.06	1.5412	0.0172
2.29	1.5436	0.0196

Tab. A-2: Die Gleichgewichtswassergehalte von synthetischen, Na-freien
Mg-Cordieriten.
vgl. Abb. 4-2
Symbole: P: Druck (kbar); T: Temperatur (°C)
Anlage: hydrothermal, RQV-Kippbombe, Presse;
Joc: Jochum; Analysedatum; H₂O-WM: coulometrische H₂O-Analyse
H₂O-Opt: aus dem Brechungsindex ermittelter H₂O-Gehalt
A: trockenes Ausgangsmaterial

AUSG.- MAT.	P (KB)	T (C)	AN- LAGE	AJ- TOR	DATJM	H ₂ O WM	H ₂ O OPT	BRECH- INDEX
A CL10X				JOC	05/81	0.00	0.00	1.5224
A CL20X				JOC	05/81	0.00	0.00	1.5238
A CL30X				JOC	11/82	0.00	0.00	1.5240
A CL40X				JOC	11/82	0.00	0.00	1.5237
CL10X	0.50	200	HTL	JOC	12/83	1.00	1.02	1.5314
CL10X	0.50	200	HTL	JOC	12/83	1.18	1.02	1.5314
CL10X	0.50	250	HTL	JOC	12/83	0.90	1.06	1.5318
CL10X	0.50	250	HTL	JOC	12/83		1.04	1.5317
CL10X	0.50	250	HTL	JOC	12/83		1.06	1.5318
CL10X	0.50	300	HTL	JOC	12/83		1.35	1.5344
CL10X	0.50	300	HTL	JOC	12/83		1.35	1.5344
CL10X	0.50	300	HTL	JOC	12/83		1.37	1.5345
CL10X	0.50	350	HTL	JOC	12/83	1.25	1.26	1.5365
CL10X	0.50	350	HTL	JOC	12/83	1.21	1.31	1.5340
CL20X	0.50	350	HTL	JOC	12/83	1.18	1.15	1.5340
CL10X	0.50	350	HTL	JOC	12/83	1.29		
CL10X	0.50	350	HTL	JOC	12/83	1.42	1.29	1.5339
CL10X	0.50	350	HTL	JOC	12/83	1.34	1.34	1.5343
CL10X	0.50	350	HTL	JOC	12/83	1.73	1.33	1.5342
CL10X	0.50	400	HTL	JOC	12/83	1.11	1.40	1.5348
CL10X	0.50	400	HTL	JOC	12/83	1.58	1.34	1.5344
CL10X	0.50	400	HTL	JOC	12/83	1.37	1.31	1.5340
CL10X	0.50	400	HTL	JOC	12/83	0.98	1.29	1.5338
CL20X	0.50	400	HTL	JOC	12/83	1.53	1.11	1.5337
CL30X	0.50	400	HTL	JOC	12/83	1.15	1.16	1.5343
CL30X	0.50	450	HTL	JOC	12/83	1.07	1.09	1.5337
CL30X	0.50	450	HTL	JOC	12/83	1.05	1.13	1.5341
CL30X	0.50	450	HTL	JOC	05/83	1.10	1.16	1.5343
CL20X	0.50	500	HTL	JOC	12/83	0.53	1.12	1.5338
CL20X	0.50	500	HTL	JOC	12/83	1.03	1.13	1.5339
CL30X	0.50	550	HTL	JOC			0.98	1.5327
CL30X	0.50	550	HTL	JOC			0.98	1.5327
CL40X	0.50	550	HTL	JOC	05/83		0.92	1.5320
CL20X	0.50	600	HTL	JOC	12/83	0.85	0.80	1.5309
CL20X	0.50	600	HTL	JOC	12/83	0.94	0.93	1.5316
CL20X	0.50	600	HTL	JOC	05/83	0.85	0.97	1.5309
CL30X	0.50	600	HTL	JOC	05/83	0.94	0.85	1.5315
CL40X	0.50	600	HTL	JOC	05/83	0.92	0.39	1.5316
CL30X	1.00	200	HTL	JOC	12/83	0.45	0.15	1.5253
CL30X	1.00	200	HTL	JOC	12/83	0.45	0.25	1.5262
CL30X	1.00	200	HTL	JOC	12/83	0.42	0.13	1.5252
CL30X	1.00	200	HTL	JOC	12/83	0.57	0.20	1.5258
CL20X	1.00	250	HTL	JOC	12/83	1.07	1.24	1.5348
CL20X	1.00	250	HTL	JOC	12/83	2.09	1.26	1.5350
CL20X	1.00	250	HTL	JOC	12/83	1.52	1.19	1.5344
CL20X	1.00	250	HTL	JOC	12/83	1.54	1.25	1.5349
CL20X	1.00	250	HTL	JOC	12/83	2.20	1.26	1.5350
CL20X	1.00	300	HTL	JOC	12/83	1.47	1.35	1.5358
CL20X	1.00	300	HTL	JOC	12/83	1.63	1.40	1.5363
CL20X	1.00	300	HTL	JOC	12/83	1.62	1.48	1.5370
CL20X	1.00	300	HTL	JOC	12/83	1.70	1.46	1.5368
CL20X	1.00	300	HTL	JOC	12/83	1.90	1.46	1.5368
CL30X	1.00	350	RQV	JOC	05/84		1.37	1.5362
CL20X	1.00	350	HTL	JOC	12/83	1.31	1.27	1.5351
CL20X	1.00	350	HTL	JOC	12/83	1.40	1.43	1.5365
CL20X	1.00	350	HTL	JOC	12/83	1.29	1.37	1.5360
CL20X	1.00	350	HTL	JOC	12/83	1.44	1.38	1.5361

CL20X	1.00	350	HTL	JOC	12/83	1.25	1.39	1.5362
CL20X	1.00	400	HTL	JOC	12/83	1.15	1.37	1.5360
CL20X	1.00	400	HTL	JOC	12/83	1.29	1.38	1.5361
CL20X	1.00	400	HTL	JOC	12/83	1.23	1.43	1.5365
CL20X	1.00	400	HTL	JOC	12/83	1.31	1.37	1.5360
CL20X	1.00	500	HTL	JOC	12/83	1.24	1.26	1.5350
CL20X	1.00	500	HTL	JOC	05/83	1.31	1.23	1.5350
CL20X	1.00	600	HTL	JOC	12/83	1.12	1.15	1.5340
CL20X	1.00	600	HTL	JOC	05/83	1.11	1.02	1.5331
CL20X	2.00	200	HTL	JOC	12/83	1.43	0.57	1.5289
CL20X	2.00	200	HTL	JOC	12/83	1.30	0.58	1.5290
CL20X	2.00	200	HTL	JOC	12/83	0.65	0.47	1.5281
CL30X	2.00	200	HTL	JOC	12/83	0.61	0.36	1.5272
CL30X	2.00	200	HTL	JOC	12/83	0.45	0.34	1.5270
CL20X	2.00	250	HTL	JOC	12/83	2.03	1.17	1.5343
CL20X	2.00	250	HTL	JOC	12/83	1.80	1.13	1.5341
CL20X	2.00	250	HTL	JOC	12/83	2.59	1.12	1.5240
CL20X	2.00	250	HTL	JOC	12/83	2.04	1.15	1.5343
CL20X	2.00	300	HTL	JOC	12/83	1.96	1.50	1.5380
CL20X	2.00	300	HTL	JOC	12/83	3.05	1.57	1.5387
CL20X	2.00	300	HTL	JOC	12/83	4.56	1.50	1.5380
CL30X	2.00	300	HTL	JOC	12/83		1.56	1.5383
CL20X	2.00	350	HTL	JOC	12/83	1.67	1.59	1.5388
CL20X	2.00	350	HTL	JOC	12/83	1.41	1.53	1.5374
CL20X	2.00	350	HTL	JOC	12/83	1.96	1.56	1.5335
CL20X	2.00	350	HTL	JOC	12/83	2.06	1.55	1.5385
CL30X	2.00	400	RQV	JOC	05/84	1.65	1.56	1.5387
CL30X	2.00	400	RQV	JOC	05/84	1.60	1.56	1.5388
CL30X	2.00	400	RQV	JOC	05/84		1.73	1.5394
CL30X	2.00	400	RQV	JOC	05/84		1.73	1.5393
CL10X	2.00	400	HTL	JOC	12/83	1.70	1.58	1.5365
CL10X	2.00	400	HTL	JOC	12/83	2.06	1.56	1.5362
CL10X	2.00	400	HTL	JOC	12/83	1.46	1.58	1.5365
CL20X	2.00	400	HTL	JOC	12/83	1.52		
CL10X	2.00	400	HTL	JOC	12/83	1.54	1.51	1.5367
CL20X	2.00	400	PRS	JOC	12/83	1.41	1.55	1.5385
CL20X	2.00	500	HTL	JOC	12/83	0.97	1.42	1.5365
CL20X	2.00	600	HTL	JOC	12/83	1.03	1.29	1.5353
CL20X	2.00	600	HTL	JOC	05/83	1.03	1.29	1.5353
CL30X	2.00	700	HTL	JOC	05/83		1.40	1.5365
CL30X	2.50	500	HTL	JOC	05/83	1.82	1.53	1.5383
CL40X	2.50	550	HTL	JOC	12/84		1.51	1.5375
CL40X	2.50	550	HTL	JOC	05/83		1.54	1.5375
CL30X	3.00	200	HTL	JOC	05/83	0.68	0.35	1.5270
CL30X	3.00	250	HTL	JOC	12/83	1.29	0.84	1.5315
CL30X	3.00	300	HTL	JOC	12/83	0.63	0.35	1.5270
CL30X	3.00	300	HTL	JOC	12/83		1.53	1.5375
CL30X	3.00	350	HTL	JOC	12/83	1.98	1.59	1.5390
CL30X	3.00	400	RQV	JOC	05/84		1.75	1.5396
CL10X	3.00	400	HTL	JOC	12/83	2.45	2.03	1.5404
CL10X	3.00	400	HTL	JOC	12/83	2.37	1.96	1.5398
CL10X	3.00	400	HTL	JOC	12/83	2.43	2.02	1.5403
CL10X	3.00	400	HTL	JOC	12/83	2.57	1.95	1.5397
CL10X	3.00	400	HTL	JOC	12/83	6.04	2.01	1.5402
CL20X	3.00	400	HTL	JOC	12/83	1.81	1.91	1.5408
CL20X	3.00	400	HTL	JOC	12/83	1.72	1.91	1.5408
CL20X	3.00	400	HTL	JOC	12/83		1.71	1.5390
CL30X	3.00	400	RQV	JOC	03/84		1.71	1.5392
CL30X	3.00	400	HTL	JOC	05/83	1.95	1.92	1.5410
CL30X	3.00	450	HTL	JOC	12/83		1.86	1.5405
CL30X	3.00	500	HTL	JOC	12/88	1.71	1.53	1.5385
CL30X	3.00	570	HTL	JOC	05/83		1.57	1.5388
CL30X	3.00	570	HTL	JOC	05/83		1.57	1.5388
CL30X	3.00	585	HTL	JOC			1.56	1.5379
CL30X	3.00	600	HTL	JOC	01/84	1.45	1.55	1.5377
CL30X	3.00	600	HTL	JOC			1.57	1.5388
CL30X	3.00	600	HTL	JOC	12/83	1.46	1.54	1.5377
CL30X	3.00	600	HTL	JOC	05/83	1.60	1.55	1.5384
CL40X	3.00	600	HTL	JOC	05/83	1.67	1.55	1.5387
CL40X	3.00	600	HTL	JOC	05/83	1.70	1.31	1.5384

CL30X	3.00	700	HTL	JCC	01/84	1.57	1.52	1.5385
CL30X	3.00	700	HTL	JCC			1.52	1.5383
CL30X	3.00	700	HTL	JCC	01/84	1.23	1.38	1.5363
CL30X	3.00	700	HTL	JCC			1.38	1.5363
CL30X	3.00	700	HTL	JCC			1.52	1.5375
CL30X	3.00	700	HTL	JCC			1.52	1.5375
CL20X	3.50	650	HTL	JCC	12/83	1.59	1.56	1.5377
CL20X	3.50	650	HTL	JCC	12/83	1.53	1.57	1.5378
CL30X	3.50	700	HTL	JCC			1.93	1.5412
CL30X	3.65	600	HTL	JCC			1.30	1.5400
CL30X	3.65	600	HTL	JCC			1.82	1.5402
CL30X	3.65	600	HTL	JCC			1.32	1.5402
CL10X	4.00	250	HTL	JCC	12/83	0.93	0.97	1.5310
CL10X	4.00	250	HTL	JCC	12/83	0.85	0.97	1.5210
CL20X	4.00	250	HTL	JCC	12/83	2.28	1.12	1.5338
CL10X	4.00	250	HTL	JCC	12/83	1.19	1.08	1.5320
CL20X	4.00	250	HTL	JCC	12/83	3.40	0.96	1.5323
CL10X	4.00	350	HTL	JCC	12/83	3.52	2.19	1.5418
CL20X	4.00	350	HTL	JCC	12/83	3.41	2.01	1.5417
CL20X	4.00	350	HTL	JCC	12/83	2.51	1.98	1.5414
CL20X	4.00	350	HTL	JCC	12/83	4.01	1.97	1.5413
CL10X	4.00	400	HTL	JCC	12/83	4.02	2.15	1.5415
CL10X	4.00	400	HTL	JCC	12/83	2.89	2.12	1.5413
CL10X	4.00	400	HTL	JCC	12/83	2.92	2.11	1.5411
CL10X	4.00	400	HTL	JCC	12/83	2.53	2.19	1.5418
CL10X	4.00	400	HTL	JCC	12/83	2.59	2.09	1.5410
CL40X	4.00	400	HTL	JCC	05/83	2.77	1.94	1.5410
CL40X	4.00	400	HTL	JCC	05/83	2.30	2.07	1.5420
CL30X	4.00	450	HTL	JCC	05/83		2.01	1.5418
CL30X	4.00	450	HTL	JCC	05/83		2.00	1.5417
CL30X	4.00	450	HTL	JCC	05/83		2.01	1.5418
CL10X	4.00	500	HTL	JCC	12/83	2.33	2.10	1.5410
CL10X	4.00	500	HTL	JCC	12/83	2.21	2.12	1.5414
CL10X	4.00	500	HTL	JCC	12/83	2.31	2.07	1.5408
CL30X	4.00	500	HTL	JCC	12/83	2.02	1.89	1.5408
CL20X	4.00	500	HTL	JCC	12/83	2.01	2.03	1.5423
CL20X	4.00	500	HTL	JCC	12/83	2.05	2.03	1.5419
CL30X	4.00	500	HTL	JCC	05/83	1.95	1.99	1.5417
CL10X	4.00	600	HTL	JCC	12/83	1.88	2.03	1.5404
CL10X	4.00	600	HTL	JCC	12/83	2.01	2.09	1.5409
CL40X	4.00	600	HTL	JCC	05/83		1.76	1.5395
CL30X	4.00	600	HTL	JCC	05/83	1.88	1.34	1.5403
CL30X	5.00	400	HTJ	JCC	01/84	4.05		
CL30X	5.00	600	HTL	JCC			2.03	1.5421
CL30X	5.00	600	HTL	JCC			1.99	1.5417
CL30X	5.00	600	HTL	JCC	05/83	2.29	2.08	1.5421
CL30X	5.70	600	HTL	JCC	05/83	2.06	2.01	1.5412
CL30X	6.00	600	PRS	JCC	05/83	2.04	2.21	1.5436
CL30X	11.00	700	PRS	JCC			1.58	1.5381

Tab. A-3: Vergleich der Hydratationsdaten verschiedener synthetischer Na-freier Mg-Cordierite, die in je einem Experiment unter konstanten PTt-Bedingungen hydratisiert wurden.

P / T / t (kb °C h)	H ₂ O(coul) (Gew.%)	n _m	Δn _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Cordierit
0.5/400/30	1.24	1.5335	0.0079	1.25	CL 1
	1.17	1.5337	0.0096	1.08	CL 2
4.0/400/14	2.65*	1.5402	0.0179	2.01	CL 1
	2.45*	1.5408	0.0167	1.88	CL 2
	2.30*	1.5420	0.0180	2.02	CL 3
	2.77*	1.5410	0.0172	1.94	CL 4
0.5/250/4	0.60	1.5266	0.0042	0.47	CL 1
	0.65	1.5286	0.0048	0.54	CL 2
3.0/600/20	1.70	1.5383	0.0145	1.63	CL 2
	1.67	1.5387	0.0147	1.65	CL 3
	1.60	1.5384	0.0147	1.65	CL 4
0.5/600/20	0.86	1.5309	0.0086	0.97	CL 2
	0.94	1.5316	0.0076	0.85	CL 3
	0.92	1.5316	0.0079	0.89	CL 4

*: Bedingt durch partiellen Abbau von Cordierit in andere wasserhaltige Phasen ist der coulometrische H₂O-Gehalt höher als der optisch ermittelte.

Tab. A-4: Hydratationsdaten von synthetischen Na-freien Mg-Cordieriten aus dem PT-Bereich zwischen 0.5 - 4.0 kbar, 200 - 500 °C

Bemerkungen:

1 : CL 1; 2 : CL 2; 3 : CL 3;

A : Abbau

RTC : Kippbombe

vgl. Abb.: 4-3 bis 4-6

0.5 kbar 200 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
5	0.32	1.5270	0.33	0.0032	2
5	0.37				
8	0.41	1.5267	0.49	0.0043	1
16.5	0.56				
24	0.50	1.5269	0.51	0.0045	1
31	0.48	1.5287	0.71	0.0063	1
40	0.52	1.5278	0.61	0.0054	1
50	0.70	1.5296	0.81	0.0072	1
97	0.78	1.5297	0.82	0.0073	1
150	0.80	1.5303	0.88	0.0079	1
340	1.00	1.5314	1.02	0.0090	1
500	1.18	1.5314	1.02	0.0090	1

0.5 kbar 250 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
2	0.5				1
2	0.66	1.5265	0.28	0.0041	1
3	0.50	1.5267	0.30	0.0029	2
4	0.60	1.5266	0.48	0.0042	1
4	0.65	1.5282	0.47	0.0044	2
4	0.80				1
5	0.31				1
5.5	0.69				1
8	0.72	1.5280	0.63	0.0056	1
15	0.73	1.5290	0.75	0.0066	1
20	0.44				1
25	0.77	1.5307	0.94	0.0083	1
30	0.85	1.5305	0.92	0.0081	1
50	0.85	1.5313	1.01	0.0089	1
100	0.90	1.5318	1.06	0.0094	1
220	3.13	1.5318	1.06	0.0094	1 A
500	3.03	1.5317	1.06	0.0093	1 A

0.5 kbar 300 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
3	0.81				1
3	1.01				1
3.5	0.78	1.5322	0.99	0.0084	3
4	0.85				1
5	0.79	1.5289	0.74	0.0065	1
5	0.78				2
5	0.90	1.5322	0.93	0.0098	1
10	0.42	1.5300	0.86	0.0086	1
20	1.07	1.5304	0.91	0.0080	1
24	0.77	1.5323	1.12	0.0099	1
30	1.28	1.5346	1.20	0.0108	2
50	1.50	1.5344	1.35	0.0120	1 A
70	1.95	1.5344	1.35	0.0120	1 A
100	1.30	1.5345	1.37	0.0121	1

0.5 kbar 350 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
2	0.70	1.5311	0.98	0.0087	1
3	1.07	1.5310	0.98	0.0086	1
3	0.99	1.5321	0.90	0.0083	2
4	0.92	1.5327	1.16	0.0103	1
5	1.01	1.5321	0.90	0.0083	2
5	0.92	1.5286	0.70	0.0062	1
6	1.16	1.5334	1.30	0.0115	1
7.5	1.25	1.5336	1.26	0.0112	1
10	1.21	1.5340	1.31	0.0116	1
15	1.12	1.5330	1.20	0.0106	1
15	1.18	1.5340	1.12	0.0107	2
24	1.29				1
24	1.42	1.5339	1.30	0.0115	1
50	1.34	1.5343	1.34	0.0119	1
220	1.73	1.5342	1.33	0.0118	1
500	3.32	1.5344	1.35	0.0120	1

0.5 kbar		400 °C				
Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung	
0.5	0.96				1	RTC
1	1.04	1.5333	1.05	0.0093	3	
1.5	1.03				1	
1.5	1.10				1	RTC
2	1.04	1.5340	1.13	0.0100	3	
2.5	1.24		1.16		3	
3	1.04	1.5325	1.29		1	
3	1.09	1.5348	1.22	0.0108	3	
4	1.21	1.5325	1.14	0.0101	1	
5	1.37	1.5341	1.31	0.0116	1	
10	0.98	1.5338	1.29		1	
10	1.00	1.5343	1.37		1	
30	1.44	1.5335	1.25	0.0095	3	
30	1.39	1.5325	1.14	0.0101	1	
74	1.11	1.5348	1.40	0.0124	1	
200	1.58	1.5344	1.34	0.0120	1	
220	1.58	1.5337	1.28	0.0097	3	

1.0 kbar		200 °C				
Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung	
5	0.47				3	
10	0.28				3	
21	0.42	1.5252	0.13	0.0012	3	
36	0.45	1.5262	0.28	0.0022	3	
55	0.45	1.5253	0.15	0.0013	3	
100	0.57	1.5258	0.20	0.0018	3	
260	0.50				3	

1.0 kbar		250 °C				
Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung	
5	0.51	1.5295	0.61	0.0057	2	
7	0.76	1.5328	0.98	0.0090	2	
10	0.74	1.5315	0.86	0.0077	2	
16	1.16	1.5337	1.08	0.0099	2	
30	1.07	1.5348	1.21	0.0108	2	
48	1.54	1.5340	1.22	0.0109	2 A	
48	1.52	1.5344	1.16	0.0104	2 A	
72	2.20	1.5350	1.23	0.0110	2 A	
120	2.09	1.5350	1.23	0.0110	2 A	

1.0 kbar 300 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
3	0.88	1.5325	0.95	0.0087	2
5		1.5338	1.09	0.0100	2
7	0.85	1.5343	1.14	0.0105	2
7	1.01	1.5337	1.10	0.0097	3
12	1.06	1.5360	1.34	0.0122	2
16	1.47	1.5358	1.37	0.0120	2
24	1.63	1.5363	1.38	0.0125	2
48	1.62	1.5370	1.46	0.0130	2
150	1.90	1.5368	1.43	0.0128	2 A
380	3.80	1.5365	1.40	0.0125	2 A

1.0 kbar 350 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
2	1.16	1.5351	1.42	0.0113	2
2	1.02	1.5334	1.05	0.0096	2
2	1.00	1.5330	1.02	0.0092	2
3	1.01	1.5340	1.12	0.0102	2
3	0.70	1.5305	0.72	0.0067	2
4	1.05	1.5346	1.20	0.0108	2
5	1.09	1.5358	1.32	0.0120	2
7	1.22	1.5356	1.30	0.0116	2
16	1.31	1.5351	1.24	0.0113	2
24	1.40	1.5356	1.40	0.0127	2
48	1.29	1.5360	1.34	0.0122	2
72	1.44	1.5361	1.35	0.0123	2
150	1.37	1.5356	1.30	0.0118	2
200	1.26	1.5362	1.36	0.0114	2

1.0 kbar 400 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
0.15		1.5344	1.17	0.0104	3 RTC
0.3		1.5353	1.27	0.0113	3 RTC
0.5	1.09	1.5326	0.97	0.0086	3 RTC
0.5	0.94	1.5332	1.04	0.0092	3 RTC
0.5	0.96	1.5326	0.97	0.0086	3 RTC
0.75	1.08	1.5333	1.05	0.0093	3 RTC
0.75	1.10	1.5326	1.00	0.0086	3 RTC
1	1.16	1.5346	1.19	0.0106	3 RTC
1	1.26	1.5363	1.38	0.0123	3 RTC
1.5	1.21	1.5348	1.21	0.0108	3 RTC
1.5		1.5342	1.15	0.0102	3 RTC
2	1.22	1.5360	1.34	0.0120	3
3	1.28	1.5365	1.40	0.0125	3
10	1.12	1.5362	1.37	0.0122	3
24	1.15	1.5360	1.34	0.0120	3
48	1.29	1.5360	1.34	0.0120	3

2.0 kbar 200 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	n _m	Bemerkung
10	0.31	1.5260	0.22	0.0020	3
18.5	0.52	1.5266	0.29	0.0026	3
19	0.52	1.5269	0.32		MARESCH
25	0.33	1.5362	0.23	0.0022	3
30	0.54	1.5281	0.46	0.0043	2
35	0.45	1.5270	0.34	0.0030	3
48	1.30	1.5290	0.55	0.0052+	2
70	0.61	1.5272	0.36	0.0032	3
72	1.42	1.5289	0.54	0.0051+	2
72	0.62	1.5263	0.33		MARESCH
100	0.65	1.5288	0.53	0.0048	3
120	2.48				2

2.0 kbar 250 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	n _m	Bemerkung
2	0.48	1.5285	0.51	0.0045	3
3	0.97				
3	0.72	1.5310	0.78	0.0072	2
5	1.00				
5	0.86	1.5315	0.84	0.0077	2
7	0.86	1.5315	0.84	0.0077	2
8	0.73				3
17	2.04	1.5345	1.17	0.0107	2 A
24	2.03	1.5343	1.15	0.0105	2 A
32	1.80	1.5341	1.13	0.0103	2 A
48	2.59	1.5340	1.12	0.0102	2 A

2.0 kbar 300 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	n _m	Bemerkung
2	0.83	1.5296	0.66	0.0056	3
2	0.76				3
4	0.94	1.5340	1.12	0.0100	3
8	1.65	1.5362	1.37	0.0122	3
16	1.96	1.5380	1.57	0.0140	3 A
72	3.05	1.5387	1.65	0.0147	3 A
120	4.56	1.5380	1.57	0.0140	3 A

2. kbar 350 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
2	1.23	1.5353	1.24	0.0110	3
3	1.33	1.5369	1.44	0.0129	3
4	1.28	1.5363	1.38	0.0123	3
5	1.44	1.5372	1.48	0.0132	3
10	1.76	1.5397	1.56	0.0157	3
16	1.41	1.5374	1.50	0.0134	3
24	1.67	1.5388	1.66	0.0148	3
72	1.96	1.5386	1.63	0.0146	3 A
120	2.06	1.5386	1.62	0.0146	3 A

2.0 kbar 400 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
1	1.00	1.5322	0.92	0.0082	3 RTC
2	1.54	1.5347	1.39	0.0123	1 RTC
2	1.34	1.5362	1.37	0.0123	3
2	0.97	1.5353	1.30	0.0113	3
3	1.22	1.5350	1.42	0.0126	1 RTC
3	1.42	1.5368	1.43	0.0120	2
3	1.25	1.5366	1.42	0.0118	2
4	1.29	1.5363	1.38	0.0115	2
4	1.57	1.5360	1.53	0.0136	1
5	1.46	1.5365	1.59	0.0141	1
6	1.63				1
8	1.54				1
14	1.99				1 A
15	1.52				2
20.5	1.70	1.5365	1.60	0.0141	1
50	2.06	1.5362	1.56	0.0138	1 A
70	2.13				1 A
120	2.01				1 A

3.0 kbar 400 °C					
Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
0.15	0.99				3 RTC
0.25	2.00				3 RTC
0.30	1.61				3 RTC
0.30	1.52				3 RTC
0.50	1.57				3 RTC
0.50	1.80				3 RTC
0.65	1.37				3 RTC
1	1.65				2 RTC
1.50	1.71	1.5401	1.82	0.0163	2 RTC
2	1.64	1.5403	1.83	0.0165	2 RTC
3	2.43	1.5403	2.02	0.0165	1 A
5	2.56	1.5400	1.99	0.0162	1 A
7	2.45	1.5405	2.03	0.0167	1 A
9.5	2.37	1.5398	1.96	0.0160	1 A
14	2.36				2 A
22	2.67	1.5397	1.95	0.0159	1 A
22		1.5409	1.89	0.0169	2 A
43	2.53	1.5400	1.98	0.0176	1 A
120	2.39	1.5399	1.97	0.0175	1 A

4.0 kbar 250 °C					
Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
2	0.92	1.5301	0.68	0.0063	2
3	1.11	1.5317	0.86	0.0079	2
4.25	0.98	1.5310	0.97	0.0086	1
6	0.85	1.5310	0.97	0.0086	1
8	2.28	1.5338	1.29	0.0100	2 A
10	1.19	1.5320	1.09	0.0096	1
16	4.03				1 A
16.3	3.40				1 A
24	4.10				1 A

4.0 kbar 350 °C					
Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
2	2.68				2 A
2	2.07	1.5398	1.77	0.0160	2 A
3	3.52	1.5418	2.19		2 A
4	2.51	1.5414	1.95	0.0176	2 A
4.25	3.75				1 A
7	3.41	1.5417	1.98	0.0179	2 A
16	3.35				1 A
24	3.65				1 A
48	4.01				1 A
65	5.92				1 A

4.0 kbar 400 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
2	2.69	1.5410	2.09	0.0186	1
2.5	2.75	1.5400	1.98	0.0176	1
3.5	2.92	1.5414	2.11	0.0187	1 A
5	2.89	1.5415	2.15	0.0191	1 A
10	2.53	1.5418	2.19	0.0194	1 A
17	3.11				1 A
24	3.58				1 A
41	4.02	1.5414	2.15	0.0191	1 A

4.0 kbar 500 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
2	1.70	1.5412	1.93	0.0174	2
2	2.01	1.5405	2.04	0.0180	1
3.25	2.06				2
4	2.21	1.5414	2.12	0.0190	1
10	2.02	1.5408	1.89	0.0170	3
10	2.11	1.5410	2.10	0.0186	1
11.5	1.95	1.5417	1.99	0.0177	3
16	2.23				1
41	2.33	1.5410	2.10	0.0186	1
120	2.31	1.5408	2.07	0.0184	1

Tab. A-5: Daten zur partiellen Dedydratation von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit im PT-Bereich bis 3 kbar, 500 °C
Gleichgewichtswassergehalte in Klammern
Bemerkungen:
2 : CL 2; 3 : CL 3; RTC : Kippbombe, A : Abbau
vgl. Abb.: 4-7 bis 4-9

		0.5 kbar	200 °C		(1.02 Gew.%)	
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
1.3	330		1.5350	1.24	0.0110	3
	1000		1.5350	1.24	0.0110	3
	1700		1.5353	1.26	0.0113	3
		0.5 kbar	300 °C		(1.35 Gew.%)	
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
1.6	8.5	1.55	1.5384	1.62	0.0144	3
	24		1.5365	1.40	0.0125	3
	48		1.5359	1.34	0.0119	3
2.0	8.5		1.5396	1.75	0.0156	3
	24		1.5370	1.46	0.0130	3
	48		1.5367	1.42	0.0127	3
	75		1.5363	1.38	0.0123	3
		0.5 kbar	350 °C		(1.32 Gew.%)	
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
1.6	2		1.5374	1.51	0.0134	3
	3		1.5367	1.43	0.0127	3
	6		1.5357	1.31	0.0117	3
	8.5		1.5367	1.43	0.0127	3
	16		1.5355	1.29	0.0115	3
	28		1.5355	1.29	0.0115	3
	45.5		1.5354	1.28	0.0114	3
2.0	2		1.5378	1.55	0.0138	3
	3		1.5367	1.43	0.0127	3
	6		1.5362	1.37	0.0122	3
	8.5		1.5367	1.43	0.0127	3
	15		1.5355	1.29	0.0115	3
	28		1.5355	1.29	0.0115	3
	28		1.5355	1.29	0.0115	3
	46		1.5355	1.29	0.0115	3

		<u>0.5 kbar</u>	<u>500 °C</u>		(1.12 Gew.%)	
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
1.6	0.5	1.10				1 RTC
	1		1.5329	1.18	0.0105	1 RTC
	3		1.5322	1.12	0.0098	1

	1.0 kbar		300 °C		(1.43 Gew.%)	
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
2.1	0.3	1.83				1 RTC
	0.5	1.85				1 RTC
	1	1.72	1.5373	1.67	0.0149	1 RTC
	2.5	1.70				1
	8	1.63				1
	14	1.55	1.5367	1.62	0.0143	1
	30	1.53				1
	70	1.40	1.5345	1.36	0.0121	1

		<u>1.0 kbar</u>	<u>350 °C</u>	(1.37 Gew.%)		
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
1.9	3	1.36	1.5382	1.62	0.0144	2
	5	1.33	1.5380	1.59	0.0142	2
	8	1.26	1.5360	1.36	0.0122	2

	1.0 kbar		400 °C		(1.38 Gew.%)	
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
1.6	1	1.62				2 RTC
	2	1.59	1.5380	1.59	0.0142	2 RTC
	3	1.48	1.5383	1.61	0.0145	2
	5		1.5375	1.53	0.0137	2
	7		1.5375	1.53	0.0137	2
	9.5	1.55	1.5357	1.34	0.0119	2
	24		1.5370	1.48	0.0132	2
	48	1.32	1.5360	1.36	0.0122	2
2.1	1	1.36				2 RTC
	3	1.37	1.5360	1.36	0.0122	2 RTC
	5	1.35				2

	1.0 kbar		425 °C		(1.35 Gew.%)	
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
1.65	1		1.5372	1.47	0.0134	2 RTC
	2		1.5368	1.42	0.0126	2
	3		1.5368	1.42	0.0126	2
	5		1.5355	1.27	0.0113	2

		<u>2.0 kbar</u>	<u>250 °C</u>		(1.16 Gew.%)	
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
1.6	3	1.71				3
	5	1.94	1.5380	1.57	0.0140	3
	7	1.61				3
	24	2.95	1.5385	1.62	0.0145	3 A
	32	2.89				3 A
	48	3.70	1.5389	1.66	0.0149	3 A
	60	4.80	1.5385	1.62	0.0145	3 A

2.0 kbar			300 °C		(1.63 Gew.%)	
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
1.8	15		1.5400	1.80	0.0160	3
	72		1.5393	1.74	0.0153	3 A
	120		1.5388	1.67	0.0148	3 A
	150		1.5390	1.69	0.0150	3 A
	260		1.540			3 A
2.0	5		1.5404	1.83	0.0164	3
	18		1.5400	1.80	0.0160	3
	66		1.5400	1.80	0.0160	3 A
	150		1.540	1.8		3 A

2.0 kbar			350 °C		(1.66 Gew.%)	
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
1.8	15		1.5400	1.80	0.0160	3
	72		1.5400	1.80	0.0160	3
	120		1.5391	1.70	0.0151	3
	260		1.5396	1.76	0.0156	3 A
2.0	18		1.5400	1.80	0.0160	3
	66		1.5396	1.75	0.0156	3
	200		1.5388	1.66	0.0148	3 A
	500		1.5382	1.65	0.0147	3 A

2.0 kbar			400 °C		(1.59 Gew.%)	
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
1.8	4	1.65	1.5397	1.77	0.0157	3
	18	1.74	1.5397	1.77	0.0157	3
	65	1.70	1.5388	1.67	0.0148	3
	260	1.70	1.5388	1.67	0.0148	3
	570	1.63	1.5390	1.70	0.0150	3
2.0	4	1.88	1.5411	1.93	0.0171	3
	5		1.5386	1.64	0.0146	3
	13		1.5394	1.73	0.0154	3
	24		1.5390	1.69	0.0150	3 RTC
	24		1.5387	1.65	0.0147	3 RTC
	24		1.5395	1.74	0.0155	3
	66		1.5393	1.73	0.0153	3
	150		1.5382	1.59	0.0142	3

	3.0 kbar		350 °C		(1.70 Gew.%)	
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δn _m	Bemerkung
2.0	19	2.34	1.5411	1.92	0.0171	3 A
	45	3.55				3 A
	120	4.28				3 A

Tab. A-6: Dehydratation von synthetischem Na-freiem Mg-Cordierit bei Atmosphärendruck und konstanter Temperatur von 420 °C vgl. Abb.:4-10

Versuchsmaterial: Mg-Cordierit, CO₂-frei

Ausgangswassergehalt (Gew.%): 1.40

Zeit (h)	H ₂ O-Gehalt (Gew.%)	normiert auf 1
1	0.65	0.45
2	0.48	0.33
3	0.37	0.26
4	0.35	0.24
5	0.27	0.19
6	0.24	0.17
7	0.22	0.15
8	0.20	0.14
10	0.17	0.12
15	0.11	0.07
20	0.06	0.04

Versuchsmaterial: Mg-Cordierit + CO₂

Ausgangswassergehalt (Gew.%): 1.82 + 0.85 % CO₂

Zeit (h)	H ₂ O-Gehalt (Gew.%)	normiert auf 1
1	0.94	0.52
3	0.66	0.36
7	0.38	0.21
27	0.31	0.17
48	----	
60	----	+ 0.56 % CO ₂

Tab. A-7: Korrelation zwischen dem H₂O-Gehalt und dem mittleren Brechungsindex von synthetischem Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E.
vgl. Abb.:4-13

H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	Δ n _m (n _m -n _{m0})
0.00	1.5248	
1.01	1.5330	0.0082
1.13	1.5346	0.0098
1.14	1.5342	0.0094
1.30	1.5353	0.0105
1.33	1.5362	0.0114
1.35	1.5368	0.0120
1.35	1.5362	0.0114
1.40	1.5365	0.0117
1.49	1.5365	0.0117
1.49	1.5380	0.0132
1.52	1.5377	0.0129
1.62	1.5386	0.0138
1.65	1.5377	0.0129
1.65	1.5377	0.0129
1.65	1.5377	0.0129
1.67	1.5380	0.0132
1.67	1.5390	0.0142
1.75	1.5402	0.0154
1.75	1.5406	0.0158
1.82	1.5402	0.0154
1.84	1.5405	0.0175
1.84	1.5403	0.0155
2.05	1.5425	0.0177

Tab. A-8: Die Gleichgewichtswassergehalte von synthetischen Mg-Cordieriten mit unterschiedlichen Na-Gehalten.
vgl. Abb. 4-14
Symbole: s. Tabelle A-2

AUSSG.- MAT.	P (KB)	T (C)	AN- LAGE	AJ- TOR	DATUM	H2O WM	H2O OPT	BRECH- INDEX
HC .5	1.00	600	HTL	JCC	02/85	2.4		
HC .5	1.00	600	HTL	JCC	02/85	2.4		
HC .4	1.00	600	HTL	JCC	02/85	2.3		
HC .3	1.00	600	HTL	JCC	02/85	2.29		
HC .5	2.00	600	HTL	JCC	02/85	2.65		
HC .4	2.00	600	HTL	JCC	02/85	2.45		
HC .3	2.00	600	HTL	JCC	02/85	2.25		

Tab. A-9: Die Gleichgewichtswassergehalte von synthetischen Mg-Cordieriten mit 0.04 Na p.F.E.
vgl. Abb. 4-15
Symbole: s. Tabelle A-2

AUSSG.- MAT.	P (KB)	T (C)	AN- LAGE	AU- TOR	DATUM	H2O WM	H2O OPT	BRECH- INDEX	
A NC10X				JCC	05/84	0.00	0.00	1.5248	
NC10X	0.50	400	HTL	JCC	11/84	1.33	1.35	1.5362	
NC10X	0.50	400	HTL	JCC	01/85	1.35	1.42	1.5368	
NC10X	0.50	500	HTL	JCC	11/84	1.13	1.16	1.5345	
NC10X	0.50	550	HTL	JCC	12/84	1.01	0.98	1.5330	
NC10X	0.50	600	HTL	JCC	09/84		0.85	1.5319	
NC10X	1.00	300	HTL	JCC	04/85		1.72	1.5394	
NC10X	1.00	350	HTL	JCC	11/84	1.52	1.53	1.5377	
NC10X	1.00	350	HTL	JCC	11/84	1.49	1.56	1.5380	
NC10X	1.00	400	HTL	JCC	04/85		1.56	1.5381	
NC10X	1.00	450	HTL	JCC	11/84	1.35	1.35	1.5362	
NC10X	1.00	500	HTL	JCC	09/84	1.49	1.39	1.5365	
NC10X	1.00	500	HTL	JCC	09/84	1.41	1.39	1.5365	
NC10X	1.00	550	HTL	JCC	11/84	1.30	1.25	1.5353	
NC10X	1.00	600	HTL	JCC	11/84	1.04	1.12	1.5340	
NC10X	1.00	600	HTL	JCC	11/84	1.14	1.12	1.5342	
NC10X	2.00	350	HTL	JCC	04/85		1.31	1.5402	
NC10X	2.00	400	HTL	JCC	01/85		1.85	1.5404	
NC10X	2.00	400	HTL	JCC	01/85	1.75	1.32	1.5402	
NC10X	2.00	400	HTL	JCC	01/85		1.38	1.5407	
NC10X	2.00	500	HTL	JCC	11/84		1.59	1.5382	
NC10X	2.00	500	HTL	JCC	11/84	1.62	1.54	1.5385	
NC10X	2.00	600	HTL	JCC	09/84	1.57	1.56	1.5380	
NC10X	2.00	700	HTL	JCC	11/84	1.55	1.53	1.5377	
NC10X	2.00	700	HTL	JCC	11/84	1.65	1.53	1.5377	
NC10X	2.00	700	HTL	JCC	11/84	1.55	1.53	1.5377	
NC10X	2.50	550	HTL	JCC	12/84		1.54	1.5384	
NC10X	2.50	550	HTL	JCC	01/85	1.67	1.58	1.5390	
NC10X	3.00	400	HTL	JCC	04/85		2.04	1.5422	
NC10X	3.00	500	HTL	JCC	11/84	1.84	1.85	1.5405	
NC10X	3.00	600	HTL	JCC	11/84	1.82	1.32	1.5402	
NC10X	3.00	600	HTL	JCC	11/84	1.75	1.37	1.5405	
NC10X	4.00	400	HTL	JCC	04/85		2.17	1.5433	
NC10X	4.00	500	HTL	JCC	04/85		2.21	1.5435	
NC10X	4.00	600	HTL	JCC	09/84		2.09	1.5425	
NC10X	4.00	600	HTL	JCC	11/84	1.83	1.34	1.5403	
NC10X	4.00	600	HTL	JCC	01/85	2.05	2.04	1.5425	

Tab. A-10: Hydratationsdaten von synthetischem Mg-Cordierit mit
0.04 Na p.F.E.
RTC : Kippbombe
vgl. Abb.: 4-17

0.5 kbar 400 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
1	0.78				
2	0.90				
4	0.98				
5	1.00				
21	1.24				
48	1.32	1.5363	1.35	0.0115	
100	1.37				
200	1.35				

1.0 kbar 350 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
2	0.31				
5	0.73				
7	0.85				
10	0.99				
24	1.07				
54	1.52	1.5377	1.53	0.0129	
115	1.50	1.5380	1.56	0.0132	

2.0 kbar 400 °C

Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
1	1.20				RTC
2	1.26				
3	1.34				
5	1.50				
5.5	1.61				
7	1.57				
15.5	1.76				
21	1.75	1.5402	1.82	0.0154	
50	1.83	1.5404	1.85	0.0156	
90		1.5407	1.88	0.0159	

Tab. A-11: Daten zur Dehydratation von synthetischen Na-haltigen Mg-Cordieriten bei Atmosphärendruck und konstanter Temperatur von 420 °C

Versuchsmaterial: Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E.
vgl. Abb.: 4-18
Ausgangswassergehalt (Gew.%): 2.00

Zeit (h)	H ₂ O-Gehalt (Gew.%)	normiert auf 1
1	1.15	0.58
2	0.84	0.42
3	0.66	0.33
4	0.52	0.26
5	0.48	0.24
6	0.42	0.21
7	0.38	0.19
8	0.34	0.17
9	0.30	0.15
10	0.26	0.13
13	0.22	0.11
20	0.18	0.09
25	0.14	0.07
40	0.08	0.04
45	0.04	0.02

Versuchsmaterial: Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. + CO₂
vgl. Abb.: 4-18
Ausgangswassergehalt (Gew.%): 1.78 + 0.2 % CO₂

Zeit (h)	H ₂ O-Gehalt (Gew.%)	normiert auf 1
1	1.14	0.64
2	0.94	0.53
3	0.80	0.45
4	0.71	0.40
5	0.64	0.36
6	0.59	0.33
7	0.55	0.31
8	0.52	0.29
9	0.5	0.28
10	0.41	0.23
15	0.39	0.22
20	0.36	0.20
40	0.30	0.17
60	0.25	0.14 + 0.07 % CO ₂

Fortsetzung Tab. A-11

Versuchsmaterial: höher Na-haltiger Mg-Cordierit
normierter H₂O-Gehalt in Klammern ()
vgl. Abb.: 4-19

	Probe	Probe	Probe
	0.31 Na p.F.E.	0.44 Na p.F.E.	0.53 Na p.F.E.
Start-H ₂ O	2.04 %	2.17 %	2.5 %
Zeit (h)			
7	0.52 (0.25)		
8		1.01 (0.47)	1.04 (0.42)
24		0.79 (0.36)	0.78 (0.31)
31		0.74 (0.34)	0.85 (0.34)
55		0.55 (0.25)	0.79 (0.32)

Versuchsmaterial: Mg-Cordierit mit 0.44 Na p.F.E.

Ausgangswassergehalt (Gew.%): 1.90 + 0.2 % CO₂

Zeit (h)	H ₂ O-Gehalt (Gew.%)	normiert auf 1	
1	1.38	0.73	
4	1.17	0.62	
16.5	0.93	0.49	
25	0.91	0.48	
60	0.83	0.44	+ 0.1 % CO ₂
60 (2.22 %)	1.17	0.53	+ 0.13 % CO ₂

Tab.:A-12: Dehydratation von synthetischem Mg-Cordierit mit 0.04 Na pF
unter Argondruck
vgl. Abb.: 4-21 und 4-22

Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E.

Start-H ₂ O (Gew.%)	P (kbar)	T (°C)	Zeit (h)	H ₂ O-Gehalt (Gew.%)
1.83	2.0	400	66	0.31
1.65	2.0	450	18	0.36
1.65	2.0	450	60	0.29
1.65	2.0	450	430	0.09
1.65	2.0	500	30	0.25
1.83	2.0	500	60	0.16
1.65	2.0	500	120	----
1.83	3.0	400	66	0.65
1.65	3.0	500	66	0.13

Mg-Cordierit mit 0.04 Na p.F.E. und CO₂

Start-H ₂ O (Gew.%)	P (kbar)	T (°C)	Zeit (h)	H ₂ O-Gehalt (Gew.%)
1.64	2.0	400	66	0.45
1.78	2.0	450	430	0.36
1.64	2.0	500	60	0.23
1.64	2.0	500	120	----
1.64	3.0	400	66	0.94
1.78	3.0	500	66	0.41

Tab. A-13: Gitterkonstanten von synthetischen, hoch Na-haltigen H_2O und CO_2 freien Mg-Cordieriten.
Die Gitterkonstantenverfeinerungen erfolgten im Anschluß an die Hydratations-, Dehydratationsexperimente.
vgl. Abb.: 4-25

Na-Gehalt (Na p.F.E.)	a_0 (Å)	c_0 (Å)	V_0 (Å ³)
0.11	9.776(3)	9.355(2)	774.4(4)
0.31	9.783(1)	9.381(1)	777.6(1)
0.44	9.789(1)	9.399(1)	780.1(1)
0.53	9.787(1)	9.408(2)	780.5(3)

Tab. A-14: Korrelation zwischen dem H₂O-Gehalt und dem mittleren Brechungsindex von natürlichem Cordierit "IND"
vgl. Abb.:4-26

natürlicher Cordierit "IND"

H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	Δn _m (n _m -n _{m0})
0.00	1.5255	
1.06	1.5358	0.0103
1.18	1.5350	0.0095
1.23	1.5368	0.0113
1.25	1.5378	0.0123
1.37	1.5364	0.0109
1.40	1.5382	0.0127
1.41	1.5350	0.0095
1.43	1.5395	0.0140
1.83	1.5430	0.0175
1.87	1.5414	0.0159

Tab. A-15: Die Gleichgewichtswassergehalte von natürlichem Cordierit "IND".
Symbole: s. Tabelle A-2

AUSG.- MAT.	P (KB)	T (C)	AN- LAGE	AU- TOR	DATUM	H2O WM	H2O OPT	BRECH- INDEX
A IND 1				NAT				1.5255
IND 1	0.50	400	HTL	JOC	05/83	1.23	1.27	1.5368
IND 1	0.50	600	HTL	JOC	05/83	1.06	1.16	1.5358
IND 1	1.00	400	HTL	JOC	05/83	1.46		
IND 1	1.00	400	HTL	JOC	06/85	1.43	1.57	1.5395
IND 1	1.00	500	HTL	JOC	05/83	1.25	1.38	1.5378
IND 1	1.00	600	HTL	JOC	05/83	1.37	1.22	1.5364
IND 1	1.00	600	HTL	JOC	06/85	1.18	1.17	1.5350
IND 1	1.00	600	HTL	JOC	05/83	1.41	1.67	1.5404
IND 1	2.00	500	HTL	JOC	05/83	1.40	1.43	1.5382
IND 1	2.00	600	HTL	JOC	05/83	1.87	1.78	1.5414
IND 1	3.00	600	HTL	JCO	05/83		1.68	1.5405
IND 1	3.00	600	HTL	JCO	05/83		1.73	1.5409
IND 1	3.00	600	HTL	JOC	05/83	1.83	1.97	1.5430
IND 1	4.00	600	HTL	JOC	05/83			
A IND 1				NAT				1.5255

Tab. A-16: Hydratationsdaten von natürlichem Cordierit "IND"
 RTC : Kippbombe
 vgl. Abb.: 4-28

<u>0.5 kbar</u>		<u>400 °C</u>			
Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
3	0.93				
5.5	0.98				
15.5	1.21				
29	1.25	1.5370	1.29	0.0115	
80		1.5368	1.27	0.0113	
<u>1.0 kbar</u>		<u>400 °C</u>			
Zeit (h)	H ₂ O (coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O (n _m) (Gew.%)	Δ n _m	Bemerkung
0.5	0.50				RTC
0.5	0.60				RTC
1	0.90				RTC
2	1.12				
5	1.24				
10	1.30				
22	1.46	1.5379	1.40	0.0124	
48	1.43	1.5383	1.44	0.0128	
200		1.5379	1.40	0.0124	

Tab. A-17: Daten zur partiellen Dehydratation von rehydratisiertem natürlichem Cordierit "IND".

Gleichgewichtswassergehalte in ()

1) : Kornfraktion $\leq 40 \mu\text{m}$, 2) Fraktion $54 - 85 \mu\text{m}$

vgl. Abb.: 4-29 a, b

1.0 kbar		400 °C		(1.47 Gew.%)		
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δn_m	Bemerkung
1.7	14		1.5407	1.69	0.0152	1)
	31		1.5405	1.67	0.0150	1)
	68		1.5407	1.69	0.0152	1)
	200		1.5401	1.63	0.0146	1)
	500		1.5401	1.63	0.0146	1)
1.7	14		1.5412	1.76	0.0157	2)
	31		1.5409	1.72	0.0154	2)
	68		1.5410	1.72	0.0155	2)
	200		1.5410	1.72	0.0155	2)
	500		1.5401	1.63	0.0146	2)

1.0 kbar		500 °C		(1.3 Gew.%)		
Start H ₂ O (%)	Zeit (h)	H ₂ O(coul.) (Gew.%)	n _m	H ₂ O(n _m) (Gew.%)	Δn_m	Bemerkung
1.75	5		1.5397	1.59	0.0142	1)
	27		1.5375	1.35	0.0120	1)
	70		1.5375	1.34	0.0120	1)
	115		1.5370	1.29	0.0115	1)
1.75	5		1.5400	1.62	0.0145	2)
	27		1.5385	1.46	0.0130	2)
	70		1.5378	1.36	0.0123	2)
	200		1.5375	1.34	0.0120	2)

Tab. A-18: Dehydratation von natürlichem Cordierit "COBO" bei
Atmosphärendruck und konstanter Temperatur von 420 °C
vgl. Abb.: 4-30

Versuchsmaterial: natürlicher, unbehandelter Cordierit "COBO"

Ausgangswassergehalt (Gew.%): 1.39 + 0.7 % CO₂

Zeit (h)	H ₂ O-Gehalt (Gew.%)	normiert auf 1	
1	1.11	0.80	
2	0.97	0.70	
3	0.93	0.67	
4	0.92	0.66	
5	0.89	0.64	
"			
"			
"			
60	0.89	0.64	+ 0.5 % CO ₂

Versuchsmaterial: natürlicher Cordierit COBO, rehydratisiert
CO₂-frei

Ausgangswassergehalt (Gew.%): 1.5

Zeit (h)	H ₂ O-Gehalt (Gew.%)	normiert auf 1
1	1.19	0.79
4	1.11	0.74
16.5	0.93	0.62
25	0.87	0.58
60	0.71	0.47

Tab. A-19: Dehydratation von natürlichem Cordierit "COBO" unter
Argondruck
vgl. Abb.: 4-31, 4-32

Versuchsmaterial: natürlicher Cordierit "COBO", unbehandelt

Start-H ₂ O (Gew.%)	P (kbar)	T (°C)	Zeit (h)	H ₂ O-Gehalt (Gew.%)	
1.39	2.0	400	55	1.01	
	2.0	450	18	0.87	
	2.0	450	60	0.84	
	2.0	450	430	0.75	
	2.0	450	200	1.20	x)
	2.0	450	430	1.24	x)
	2.0	500	30	0.98	
	2.0	500	30	1.23	x)
	2.0	500	60	0.57	x)
	3.0	400	66	1.22	x)
	3.0	500	64	0.97	x)

x) : grobkristalline Fraktion mit Kristallen $\leq 500 \mu\text{m}$

Liste mit chemischen Analysen natürlicher Cordierite

Liste mit chemischen Analysen natürlicher Cordierite. Es wurden nur die Analysen aus der Literatur entnommen, in denen auch Angaben zum H₂O-Gehalt gemacht wurden.

vgl. Abb. 1-8

entnommen: LEAKE (1960)

TABLE 1. CHEMICAL ANALYSES, SPECIFIC GRAVITIES AND REFRACTIVE INDICES OF 62 CORDIERITES

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
SiO ₂	49.46	47.09	50.15	49.54	49.18	48.52	48.05	49.17	50.65	49.12	47.96	46.08	49.05	49.60	48.11	48.04	49.47	47.43	48.33	49.50	46.75
Al ₂ O ₃	33.58	34.86	33.07	33.42	32.28	35.25	33.37	33.10	30.26	32.25	31.52	32.85	33.08	31.19	33.02	33.41	33.18	33.34	32.31	33.01	33.64
TiO ₂	0.01	0.03	0.38	0.03	n.d.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.00	0.05	n.d.	n.d.	tr.	0.06	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	0.00
Fe ₂ O ₃	0.14	0.11	1.52	0.14	0.08	0.41	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	1.03	0.12	0.83	1.19	0.81	0.01	1.15	0.07	2.22	0.38	0.72
FeO	2.12	2.59	2.22	3.75	4.05	3.43	4.01	4.34	4.10	5.09	3.24	4.08	4.38	4.10	4.49	5.04	4.53	4.91	3.74	5.12	4.89
MgO	12.06	11.92	11.01	11.34	11.25	10.40	11.11	11.45	11.09	11.96	12.16	9.56	11.04	11.13	10.95	10.32	10.83	9.70	10.66	10.42	10.43
CaO	0.03	0.04	0.29	0.10	n.d.	tr.	0.05	n.d.	n.d.	tr.	0.00	1.32	n.d.	0.23	tr.	0.04	n.d.	0.04	0.84	n.d.	0.04
Na ₂ O	0.14	0.78	0.14	0.32	0.21	0.13	0.26	n.d.	n.d.	n.d.	0.33	0.62	n.d.	0.21	0.12	1.12	0.17	0.61	n.d.	n.d.	0.24
K ₂ O	0.30	tr.	0.08	0.01	0.44	0.16	0.39	n.d.	n.d.	n.d.	tr.	0.49	n.d.	0.06	tr.	0.30	0.04	tr.	n.d.	n.d.	0.56
MnO	0.08	0.05	0.12	0.09	n.d.	0.08	tr.	0.04	0.60	tr.	1.09	0.21	n.d.	n.d.	0.07	0.20	n.d.	0.12	n.d.	0.29	0.31
H ₂ O ⁺	1.71	2.21	1.37	1.32	2.04	2.06	2.75	1.20	2.66	0.32	2.80	4.88	1.64	2.33	2.72	1.81	1.16	2.74	1.44	1.62	2.63
H ₂ O ⁻	0.10	0.65	0.09	0.03	0.27	0.12								0.08	0.11	0.23	0.04	1.01		0.10	
	99.73	100.33	100.44	100.10	99.80	100.57	100.08	99.80	100.00	98.74	100.13	100.26	100.02	100.22	100.16	100.58	100.54	100.00	99.54	100.34	100.33
Si	4.99	4.80	5.02	4.98	5.02	4.91	4.93	4.98	5.21	4.99	4.93	4.87	4.97	5.07	4.93	4.91	4.97	4.92	4.94	5.02	4.81
Al	1.01	1.20	0.98	1.02	0.98	1.09	1.07	1.02	0.79	1.01	1.07	1.13	1.03	0.93	1.07	1.09	1.03	1.08	1.06	0.98	1.19
Al	2.98	2.99	2.92	2.94	2.91	3.07	2.96	2.94	2.87	2.85	2.75	2.96	2.92	2.83	2.91	2.93	2.90	3.00	2.83	2.96	2.93
Ti	0.00	0.00	0.03	0.00		0.00					0.00	0.01			0.00	0.00		0.00			0.00
Fe ³	0.01	0.01	0.11	0.01	0.01	0.03	0.01				0.08	0.01	0.06	0.09	0.06	0.00	0.08	0.01	0.17	0.03	0.05
Fe ²	0.18	0.22	0.19	0.32	0.34	0.29	0.34	0.37	0.35	0.43	0.28	0.35	0.37	0.35	0.38	0.43	0.38	0.43	0.32	0.43	0.42
Mn	0.01	0.00	0.01	0.01		0.01	0.00	0.00	0.05	0.00	0.10	0.02			0.01	0.02		0.01		0.02	0.03
Mg	1.81	1.80	1.64	1.70	1.71	1.57	1.67	1.73	1.70	1.81	1.86	1.51	1.67	1.69	1.68	1.57	1.62	1.50	1.62	1.57	1.60
Ca	0.00	0.01	0.03	0.01		0.00	0.01			0.00	0.00	0.15		0.02	0.00	0.00		0.00	0.09		0.00
Na	0.02	0.16	0.03	0.06	0.04	0.01	0.05				0.07	0.13		0.04	0.02	0.22	0.04	0.12			0.05
K	0.04	0.00	0.01	0.00	0.06	0.01	0.05				0.00	0.06		0.01	0.00	0.04	0.01	0.00			0.07
Fe ²⁺ -Mn×100	9.1	11.0	10.9	15.9	16.7	15.8	16.9	17.5	19.1	19.3	17.0	20.2	18.2	17.2	18.8	22.2	19.0	22.6	16.5	22.3	21.9
Fe ²⁺ -Mn+Mg																					
D	2.583- 2.603		2.588	2.591	2.581		2.581	2.58	2.60	2.59			2.593	2.598	2.589		2.581		2.71	2.607	
mg	0.906	0.889	0.840	0.838	0.830	0.830	0.829	0.828	0.809	0.807	0.805	0.795	0.794	0.793	0.788	0.778	0.777	0.771	0.767	0.765	0.761
α	1.530	1.534	1.527	1.539	1.536	1.534	1.536				1.534	1.541	1.539	1.541	1.542	1.539	1.533	1.538	1.540	1.542	
β	1.535	1.539	1.532	1.544	1.541	1.536							1.544	1.545		1.544	1.537	1.542	1.546	1.546	
γ	1.538	1.543	1.535	1.546	1.543	1.545	1.543				1.543	1.550	1.547	1.547	1.548	1.547	1.541	1.554	1.548	1.551	
2Vα	84½	77	92	66	69½	89	65½				104	71½	70	78½	74	68	80	72	106	65	68
	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
SiO ₂	49.14	48.58	48.65	48.44	48.32	49.51	50.13	54.63	49.15	48.81	49.58	48.17	48.77	46.99	48.55	48.37	48.15	47.33	48.43	47.99	48.19
Al ₂ O ₃	32.84	31.47	32.58	31.74	35.02	32.46	32.11	29.32	34.20	31.97	32.71	32.33	31.01	32.72	32.52	29.22	30.90	32.59	32.36	32.52	33.45
TiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	tr.	n.d.	0.00	n.d.	0.00	n.d.	n.d.	0.00	n.d.	0.07	0.10	n.d.	n.d.	tr.	0.02	n.d.	tr.	0.01
Fe ₂ O ₃	0.63	1.85	1.75	1.29	n.d.	0.29	2.24	1.13	1.40	1.45	0.00	1.21	2.83	0.16	2.94	2.20	0.75	0.15	n.d.	0.63	0.55
FeO	5.04	4.90	4.79	4.63	5.76	6.51	6.37	5.15	4.25	7.10	7.26	8.63	5.19	7.12	5.28	7.07	7.75	8.49	8.55	8.04	8.40
MgO	10.40	10.68	10.02	9.39	8.83	9.60	8.47	7.82	7.68	9.95	8.65	8.56	8.91	8.38	8.50	9.54	8.50	8.07	7.81	7.56	7.95
CaO	n.d.	tr.	n.d.	0.70	0.08	0.00	n.d.	0.00	0.53	0.44	0.00	tr.	0.43	0.06	0.43	1.92	0.35	0.09	0.46	0.52	0.17
Na ₂ O	n.d.	0.35	0.15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.24	1.39	0.16	0.85	n.d.	0.40	0.53	n.d.	n.d.	0.53	0.22
K ₂ O	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.09	0.50	0.06	0.30	n.d.	n.d.	tr.	0.48	n.d.	0.42	0.02
MnO	0.19	n.d.	n.d.	0.27	0.12	0.10	0.32	0.02	0.94	tr.	0.00	n.d.	0.31	0.42	0.28	0.42	0.06	0.06	n.d.	0.04	0.18
H ₂ O ⁺	1.84	1.82	2.39	3.32	1.73	1.07	0.99	0.82	2.15	1.12	1.31	1.12	1.99	3.07	1.82	1.84	3.35	1.88	1.55	1.85	0.67
H ₂ O ⁻		0.14	0.10	0.20	0.30							0.10	0.29	0.05				0.20	1.32	0.55	0.01
	100.08	99.79	100.26	99.98	100.16	99.54	100.63	99.89	100.72	100.64	99.84	100.51	100.02	100.22	100.62	100.58	100.21	99.94	100.48	100.35	99.82
Si	5.00	4.99	4.97	5.03	4.92	5.04	5.08	5.52	4.99	4.95	5.07	4.94	5.04	4.92	5.00	5.02	5.04	4.94	5.03	4.99	4.95
Al	1.00	1.01	1.03	0.97	1.08	0.96	0.92	0.48	1.01	1.05	0.93	1.06	0.96	1.08	1.00	0.98	0.96	1.06	0.97	1.01	1.05
Al	2.93	2.80	2.89	2.82	3.13	2.93	2.91	3.00	3.13	2.79	3.01	2.87	2.81	2.95	2.91	2.60	2.86	2.95	2.99	3.00	3.00
Ti				0.00		0.00		0.90			0.00		0.01	0.01			0.00	0.00		0.00	0.00
Fe ³	0.05	0.14	0.13	0.10		0.02	0.17	0.08	0.10	0.11	0.00	0.09	0.22	0.01	0.22	0.17	0.06	0.01		0.05	0.04
Fe ²	0.43	0.42	0.41	0.40	0.49	0.55	0.54	0.44	0.36	0.61	0.62	0.57	0.44	0.62	0.45	0.61	0.68	0.74	0.74	0.70	0.72
Mn	0.02			0.02	0.01	0.01	0.02	0.00	0.05	0.00	0.00		0.02	0.04	0.02	0.04	0.01	0.01		0.00	0.02
Mg	1.58	1.64	1.52	1.46	1.33	1.46	1.28	1.18	1.16	1.51	1.31	1.35	1.37	1.31	1.30	1.48	1.33	1.25	1.21	1.18	1.21
Ca		0.00		0.08	0.01	0.00		0.00	0.05	0.05	0.00	0.00	0.05	0.01	0.04	0.21	0.04	0.01	0.06	0.06	0.02
Na		0.07	0.03								0.05	0.28	0.03	0.17			0.08	0.11		0.05	0.04
K			0.01								0.01	0.06	0.01	0.04			0.00	0.06		0.03	0.00
Fe ²⁺ -Mn×100	22.0	20.4	21.3	22.7	27.3	27.8	30.7	27.0	27.5	28.7	31.9	29.5	25.6	33.6	27.0	30.4	34.0	37.5	38.0	37.2	37.7
Fe ²⁺ -Mn+Mg																					
D	2.610	2.603	2.614	2.632	2.603	2.588	2.696		2.615	2.60		2.600	2.629		2.620	2.593		2.63	2.642	2.64	2.631
mg	0.760	0.744	0.736	0.735	0.727	0.713	0.698	0.694	0.680	0.680	0.680	0.674	0.660	0.660	0.650	0.644		0.641	0.623	0.620	0.609
α		1.540	1.541	1.536		1.537		1.540	1.530	1.538	1.552	1.546	1.551				1.537	1.543	1.548	1.538	1.544
β		1.546	1.547	1.543		1.543		1.545	1.534	1.544	1.560	1.560						1.549	1.553	1.542	1.550
γ		1.549	1.550	1.546		1.548		1.552	1.537	1.547	1.561	1.558	1.562				1.546	1.555	1.559	1.547	1.556
2Vα																					

TABLE 1 (continued)

	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
SiO ₂	40.92	48.88	48.43	48.6	48.09	48.49	48.18	47.18	49.14	49.50	50.09	47.88	47.32	49.62	48.55	49.74	46.69	44.64	43.55	43.27
Al ₂ O ₃	31.06	33.07	32.36	30.5	30.87	32.15	33.86	32.10	30.99	32.45	31.78	32.40	33.36	28.72	32.44	35.21	32.00	29.96	30.68	30.25
TiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.05	n.d.	0.16	tr.	0.06	0.00	0.00	0.00	n.d.	n.d.	n.d.	0.34	n.d.	tr.	tr.
Fe ₂ O ₃	n.d.	0.53	n.d.	n.d.	2.63	0.00	0.34	0.28	2.49	0.40	0.78	0.64	0.96	n.d.	3.15	5.65	0.39	2.72	1.50	1.08
FeO	7.99	8.05	8.55	10.7	7.08	9.89	9.34	9.26	7.03	8.90	8.71	9.65	9.23	11.58	9.17	3.00	12.04	11.02	13.17	13.31
MgO	6.71	7.04	7.81	8.2	7.82	7.25	7.11	6.99	7.33	6.73	6.69	6.94	6.89	8.64	6.63	4.30	5.91	3.08	2.70	1.48
CaO	tr.	0.04	0.46	n.d.	0.60	tr.	n.d.	0.16	0.28	0.57	0.00	0.08	0.04	0.23	n.d.	1.05	0.18	0.02	0.16	0.10
Na ₂ O	0.72	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	0.39	n.d.	0.65	0.10	0.46	0.00	0.23	0.43	n.d.	n.d.	n.d.	0.28	2.05	1.32	3.53
K ₂ O	8.60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	0.59	n.d.	0.39	0.07	0.07	0.19	n.d.	n.d.	n.d.	0.16	0.75	0.32	0.93
MnO	n.d.	0.06	1.32	0.1	1.22	0.23	0.11	0.19	1.01	0.11	0.00	0.10	0.26	1.51	tr.	n.d.	0.09	1.86	2.88	1.29
H ₂ C	3.22	2.21	1.55	1.5	2.31	1.58	1.30	1.97	1.69	0.62	1.43	1.92	1.42		n.d.	1.74	1.95	3.85	3.72	2.88
H ₂ O		0.20				0.16			n.d.	0.00		0.24	tr.							
	99.22	100.17	100.48	99.8	100.62	100.11	100.24	99.53	100.11	100.19	99.55	100.15	100.40	100.30	99.97	100.69	100.03	99.95	100.00	100.00
Si	4.62	5.05	5.03	5.08	5.00	5.03	4.95	4.96	5.09	5.07	5.17	5.00	4.90	5.14	4.98	5.03	4.93	4.93	4.83	4.83
Al	1.38	0.95	0.97	0.92	1.00	0.97	1.05	1.04	0.91	0.93	0.83	1.00	1.10	0.86	1.02	0.97	1.07	1.07	1.17	1.17
Al	2.75	3.07	2.99	2.83	2.78	2.97	3.05	2.94	2.87	2.99	3.03	2.98	2.97	2.64	2.90	3.23	2.92	2.82	2.84	2.81
Ti						0.00		0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				0.03		0.00	0.00
Fe ²⁺		0.04			0.21	0.00	0.03	0.02	0.19	0.03	0.06	0.05	0.07		0.24	0.43	0.03	0.23	0.13	0.27
Fe ³⁺	0.75	0.70	0.74	0.93	0.62	0.55	0.89	0.81	0.81	0.76	0.75	0.84	0.80	1.00	0.79	0.25	1.06	1.02	1.22	1.43
Mn		0.01		0.01	0.11	0.02	0.01	0.01	0.09	0.01	0.00	0.01	0.03	0.13	0.00		0.01	0.17	0.27	0.11
Mg	1.13	1.08	1.21	1.27	1.21	1.12	1.09	1.10	1.14	1.04	1.03	1.08	1.07	1.33	1.01	0.65	0.93	0.50	0.45	0.25
Ca	0.00	0.01	0.05		0.07	0.09		0.04	0.03	0.05	0.00	0.01	0.01	0.02		0.10	0.02	0.00	0.02	0.01
Na	0.16	0.02				0.08		0.13	0.02	0.09	0.00	0.05	0.05				0.05	0.44	0.28	0.76
K	1.23					0.01		0.08		0.05	0.01	0.01	0.02				0.02	0.11	0.05	0.16
Fe ²⁺ —MnX100	40.1	39.4	41.4	42.5	37.4	43.6	42.9	43.1	38.9	42.6	42.1	44.1	43.6	46.0	43.9	27.8	53.5	70.3	76.7	86.1
Fe ²⁺ —Mn—Mg																				
D	2.77	2.647	2.642	2.64	2.636	2.66	2.623		2.651	2.622	2.650			2.65	2.627	2.64			2.72	2.78
n.g	0.599	0.594	0.586	0.575	0.566	0.564	0.564	0.562	0.561	0.560	0.559	0.546	0.543	0.540	0.494	0.488	0.458	0.263	0.216	0.128
α		1.549				1.543	1.536	1.543	1.550	1.543	1.543	1.547	1.544				1.548	1.560	1.555	1.558
β						1.553	1.539	1.549		1.550	1.548	1.552	1.559		1.544		1.554	1.574	1.566	1.568
γ		1.560				1.555	1.543	1.552	1.553	1.557	1.553	1.557	1.555				1.558	1.578	1.571	1.573
2V _α		744				714	100	74-81		81	914	77-86	76		86		72-78	55	66	684
							av. 79										av. 76			

entnommen: SCHREYER (1965)

Werner Schreyer

Tab. 3 (Fortsetzung)

	ΣR^{+2}	$\Sigma R^{+3} + Si^{+4}$	$\Sigma Kat.$	RO	R_2O_3	SiO_2	$Fe^{+2} \times 1000$ $Fe^{+3} + Al + Ti$	$H_2O(n)$	Na $Na + Li$
59	2,00	8,98	10,98	22,3	22,6	55,1	7	0,69	0,71
60	1,69	9,05	10,74	19,5	23,7	56,8	56	0,95	0,80
61	1,94	8,97	10,91	21,9	23,4	54,7	31	1,37	0,85
62	1,79	9,08	10,87	20,5	24,3	55,2	64	1,07	0,85
Iiyama 1960									
Nr. 2	1,93	9,01	10,94	21,7	22,8	55,5	0	0,83	0,77
Iiyama 1960									
Nr. 4	1,97	8,96	10,93	22,1	22,3	55,6	3	0,90	0,71
Iiyama 1960									
Nr. 5	2,09	8,99	11,08	23,3	23,6	53,1	26	0,04	1,0
Iiyama 1960									
Nr. 6	2,00	9,00	11,00	22,3	22,6	55,1	24	0,61	1,0
Iiyama 1960									
Nr. 10	1,98	9,00	10,98	22,1	22,7	55,2	27	0,55	0,70
Iiyama 1960									
Nr. 29	1,96	8,96	10,92	22,0	22,5	55,5	27	0,47	—
Aramaki 1961	1,99	8,97	10,96	22,2	22,6	55,2	22	0,02	0,8
Barkler 1962	2,00	8,99	10,99	22,2	22,2	55,6	0	0,57	—
Tab. 1									
Nr. 1	1,97	8,95	10,92	21,9	21,5	56,6	—	0,72	—
Tab. 1									
Nr. 2	1,81	9,18	10,99	20,5	24,6	54,9	—	1,06	—
Tab. 1									
Nr. 3	1,95	9,03	10,98	21,7	22,5	55,8	17	0,83	—
Tab. 1									
Nr. 4	1,92	8,96	10,88	21,5	21,9	56,6	—	0,39	—
Tab. 1									
Nr. 5	2,00	8,90	10,90	22,5	22,9	54,6	170	0,99	0,64
Tab. 1									
Nr. 6	2,29	8,81	11,10	24,9	20,8	54,3	—	0,58	—
Tab. 1									
Nr. 7	2,26	8,79	11,05	24,6	20,5	54,9	—	0,65	—
Tab. 1									
Nr. 8	2,00	8,98	10,98	22,2	21,7	56,1	—	0,59	—
Tab. 1									
Nr. 9	2,44	8,73	11,17	26,3	20,4	53,3	—	0,58	—
Tab. 1									
Nr. 10	2,18	8,81	10,99	23,9	20,5	55,6	—	0,82	—
Tab. 1									
Nr. 11	1,99	8,94	10,93	22,3	22,4	55,3	17,5	0,67	0,97

entnommen: PRYCE (1973)

TABLE 1. Chemical analyses of cordierite and phlogopite from White Well. Analyst E. J. Tovey

	A	B		A'	B'
SiO ₂	50.2	38.8	Si	20.09	24.00
Al ₂ O ₃	33.5	21.7	Al	3.91	5.497
Fe ₂ O ₃	0.14	0.98	Al	11.89	1.120
FeO	0.84	0.94	Fe ^{III}	0.04	0.105
MgO	12.8	21.0	Fe ^{II}	0.28	0.112
MnO	0.06	0.02	Mg	7.63	4.433
TiO ₂	0.01	0.15	Mn ^{II}	0.02	0.003
P ₂ O ₅	0.01	0.07	Ti	—	0.016
CaO	0.23	1.10	P	—	0.008
K ₂ O	0.14	10.5	Ca	0.10	0.168
Na ₂ O	0.26	1.03	K	0.08	1.892
Li ₂ O	nd	0.01	Na	0.10	0.281
Cr ₂ O ₃	nd	0.01	Li	—	0.005
V ₂ O ₅	nd	0.01	—	—	—
BaO	nd	0.04	Ba	—	0.003
H ₂ O ⁺	1.69	3.07	H	4.50	2.898
H ₂ O ⁻	0.12	0.49	—	—	—
F	nd	0.23	F	—	0.102
Σ	99.98	100.13	O	74.36	21.000
Less O = F		0.09			
Σ		100.04			

nd not determined
A Cordierite, Laboratory No. 4051/1972
B Phlogopite, Laboratory No. 4052/1972
A' Cordierite, empirical unit cell content
B' Phlogopite, atomic ratios based on 24(O, OH, F)

entnommen: STOUT (1975)

TABLE 1. Chemical Analyses of the Guilford Cordierite and the Haddam Cordierite

	Guilford*	Haddam**
SiO ₂	43.1 wt %	47.0 wt %
Al ₂ O ₃	33.5	32.2
BeO	--	0.5
TiO ₂	--	0.1
Fe ₂ O ₃	--	0.2
FeO	5.3	7.1
MnO	0.2	0.4
MgO	10.0	8.4
CaO	0.3	0.1
Na ₂ O	0.5	0.9
K ₂ O	0.1	0.3
Li ₂ O	0.3	--
H ₂ O	1.4	2.5
TOTAL	99.7	99.6

* Gibbs (1966)
** Iiyama (1956); Meagher (1967)

Table 2. Microprobe analyses for cordierites

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	49.63	51.21	51.01	49.07	49.35	49.76	49.78	49.13	49.79	49.98
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	33.78	33.50	33.09	32.59	32.44	32.38	32.98	34.57	38.07	33.05
FeO	0.00	0.22	1.15	4.42	4.79	4.60	5.32	4.58	5.66	6.22
MnO	0.00	0.04	0.00	0.63	0.50	0.65	0.07	0.84	0.45	0.36
MgO	13.21	13.05	12.99	10.24	10.16	10.21	10.30	9.71	9.59	9.48
CaO	0.00	0.02	0.05	0.05	0.03	0.04	0.08	0.00	0.00	0.05
Na ₂ O	0.05	0.47	0.38	0.25	0.32	0.28	0.10	0.42	0.33	0.29
K ₂ O	0.00	0.00	0.02	0.05	0.01	0.04	0.02	0.00	0.00	0.06
Sum	96.67	98.51	98.69	97.30	97.61	97.96	98.65	99.25	98.89	99.49
H ₂ O ⁻	2.33	1.54	1.20	1.16	1.41	1.36	1.23	1.04	1.67	1.07
F-value	0.00	0.82	4.73	21.85	22.36	21.29	22.69	23.97	26.74	28.16

Table 3. Structural formula for cordierites

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si	5.00	5.08	5.08	5.04	5.06	5.08	5.04	4.96	5.05	5.05
Ai	1.00	0.92	0.92	0.96	0.94	0.92	0.96	1.04	0.95	0.95
	3.02	3.00	2.97	2.99	2.98	2.98	2.98	3.07	3.01	2.99
Fe	0.00	0.02	0.10	0.38	0.41	0.39	0.45	0.39	0.48	0.52
Mn	0.00	0.00	0.00	0.06	0.04	0.06	0.01	0.07	0.04	0.03
Mg	1.98	1.93	1.93	1.57	1.55	1.55	1.56	1.46	1.45	1.43
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
Na	0.00	0.08	0.07	0.05	0.06	0.06	0.02	0.07	0.06	0.06
K	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
H ₂ O	0.79	0.51	0.40	0.40	0.45	0.46	0.42	0.35	0.55	0.43
F ⁺	0.22	0.22	0.21	0.18	0.14	0.27	0.29	0.19	0.18	0.25

FeO—total iron: content of water in samples 1, 12, and 14 calculated by the equation, and after Penfield's method for all remaining ones (chemical analyses)

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
48.93	48.58	49.47	48.84	48.45	48.64	47.05	47.72	45.14	45.97	45.63
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
32.38	34.33	32.96	33.33	32.02	34.77	33.92	32.13	31.46	31.14	30.54
6.04	6.76	7.59	8.18	8.47	9.81	10.70	13.84	17.96	18.27	18.42
0.40	0.26	0.24	0.08	0.09	0.08	0.12	0.30	0.93	0.80	1.05
8.80	8.88	9.15	8.81	8.32	7.06	6.68	5.22	1.03	1.01	0.57
0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00
0.62	0.35	0.33	0.25	0.30	0.35	0.10	0.33	0.96	0.85	1.08
0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.03	0.00	0.00
97.26	99.16	97.74	99.49	97.65	100.73	98.57	99.60	97.60	98.04	97.29
1.60	1.27	1.48	0.60	0.72	0.87	1.55	0.14	1.73	1.75	1.95
29.34	30.72	32.44	34.53	36.42	43.91	47.62	59.85	91.31	91.38	95.09

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
5.07	4.94	4.95	4.98	5.04	4.93	4.90	5.00	4.97	5.03	5.06
0.93	1.06	1.05	1.02	0.96	1.07	1.10	1.00	1.03	0.97	0.94
3.03	3.05	2.90	2.98	2.97	3.09	3.05	2.97	3.06	2.95	2.95
0.52	0.58	0.65	0.70	0.74	0.83	0.93	1.21	1.66	1.67	1.71
0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.09	0.07	0.10
1.36	1.35	1.38	1.34	1.29	1.07	1.04	0.81	0.17	0.16	0.09
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
0.12	0.07	0.06	0.05	0.06	0.07	0.03	0.06	0.21	0.18	0.23
0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
0.54	0.43	0.49	0.21	0.26	0.28	0.54	0.05	0.64	0.64	0.73
0.16	0.25	0.21	0.22	0.30	0.15	0.25	0.26	0.08	0.08	0.05

Table 1. Microprobe analyses for cordierites.

No	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Sum	H ₂ O [†]	F	Δ [†]
1	49.13	0.00	34.57	4.58	0.84	9.71	0.00	0.42	0.00	99.25	1.04	23.97	0.19
2	48.69	0.00	35.05	4.77	0.32	10.18	0.06	0.47	0.00	97.54	1.39	21.83	0.14
3	48.56	0.00	33.16	4.60	0.44	10.25	0.03	0.29	0.06	97.39	1.41	21.68	0.26
4	50.26	0.00	32.00	4.91	0.35	10.11	0.05	0.32	0.04	98.04	1.37	22.60	0.21
5	50.52	0.00	32.00	5.62	0.64	9.44	0.04	0.24	0.04	98.54	1.86	27.10	0.19
6	49.35	0.01	32.44	4.79	0.50	10.16	0.03	0.32	0.01	97.61	1.41	22.36	0.14
7	49.76	0.00	32.38	4.60	0.65	10.21	0.04	0.28	0.04	97.96	1.36	21.29	0.27
8													
9													
10	49.40	0.00	32.82	6.66	0.24	9.48	0.00	0.19	0.00	98.79	1.12	29.00	0.19
11	48.93	0.00	32.38	6.04	0.40	8.80	0.06	0.62	0.03	97.26	1.60	29.34	0.16
12	49.07	0.00	32.59	4.42	0.63	10.24	0.05	0.25	0.05	97.30	1.16	21.85	0.18
13	49.79	0.00	33.07	5.66	0.45	9.59	0.00	0.33	0.00	98.89	1.67	26.74	0.18
14	46.74	0.00	34.33	4.85	0.69	9.95	0.00	0.30	0.00	96.86	1.63	24.00	0.25
15	51.01	0.00	33.09	1.15	0.00	12.99	0.05	0.38	0.02	98.69	1.20	4.73	0.21
16	49.98	0.00	33.05	6.22	0.36	9.48	0.05	0.29	0.06	99.49	1.07	28.16	0.25
17	48.82	0.00	34.44	5.50	0.56	9.72	0.00	0.29	0.00	99.33	1.06	25.99	0.24
18	48.64	0.02	34.77	9.81	0.08	7.06	0.00	0.35	0.00	100.73	0.87	43.91	0.15
19	47.05	0.00	33.92	10.70	0.12	6.68	0.00	0.10	0.00	98.57	1.55	47.62	0.25
20	50.26	0.00	33.37	4.90	0.08	10.77	0.00	0.12	0.00	99.50	1.00	20.45	0.21
21	49.61	0.00	32.18	8.93	0.39	8.15	0.00	0.22	0.01	99.49	1.17	39.16	0.31
22	48.58	0.00	34.33	6.76	0.26	8.88	0.00	0.35	0.00	99.16	1.27	30.72	0.25
23	49.78	0.00	32.98	5.32	0.07	10.30	0.08	0.10	0.02	98.65	1.23	22.69	0.29
24	47.69	0.00	34.08	8.86	0.34	7.58	0.00	0.52	0.08	99.16	1.20	40.51	0.21
25													
26	50.18	0.00	33.02	4.80	0.00	10.51	0.00	0.00	0.00	98.51	0.87	20.49	0.26
27	49.40	0.00	32.73	7.39	0.00	9.46	0.00	0.08	0.02	99.08	0.48	30.47	0.25
28	48.58	0.00	34.33	6.76	0.26	8.88	0.00	0.35	0.00	99.16	1.27	30.72	0.22
29	48.45	0.00	32.02	8.47	0.09	8.32	0.00	0.30	0.00	97.65	0.72	36.42	0.30
30													
31	49.24	0.00	32.38	4.87	0.76	9.96	0.00	0.30	0.01	97.52	1.04	24.23	0.28
32	49.69	0.00	32.68	3.43	0.00	11.81	0.00	0.15	0.00	97.76	0.77	14.08	0.25
33	48.42	0.00	32.35	6.82	0.00	9.61	0.00	0.17	0.02	97.31	0.78	28.53	0.27
34	51.21	0.00	33.50	0.22	0.04	13.05	0.02	0.47	0.00	98.51	1.54	0.82	0.22
35	45.14	0.02	31.46	17.96	0.93	1.03	0.07	0.96	0.03	97.60	1.73	91.31	0.08
36	45.97	0.00	31.14	18.27	0.80	1.01	0.00	0.85	0.00	98.04	1.75	91.38	0.08
37	45.63	0.00	30.54	18.42	1.05	0.57	0.00	1.08	0.00	97.29	1.95	95.09	0.05
38	47.72	0.00	32.13	13.84	0.30	5.22	0.00	0.33	0.06	99.60	0.14	59.85	0.26

[†] Distortion index of Miyashiro (1957).

TABLE I. Chemical and physical data for cordierites from Strangways Range

Sample	PM131	NT-17/252	PM86	PM131	NT-17/252	PM86
SiO ₂	50.18	50.86	49.49	Numbers of ions on anhydrous basis of 18 oxygens		
TiO ₂	tr	0.00	tr	Si 5.014	5.006	4.925
Al ₂ O ₃	33.14	34.66	34.73	P 0.005	0.000	0.000
Fe ₂ O ₃	0.09	—	0.04	Al ^{iv} 0.981	0.994	1.075
FeO	2.87	2.41†	3.10	Al ^{vi} 2.922	3.027	2.999
MnO	tr	0.00	—	Ti —	2.929	3.027
MgO	12.12	11.89	11.97	Fe ³⁺ 0.007	—	0.003
CaO	0.18	0.07	tr	Mg 1.805	1.744	1.775
Na ₂ O	0.27	0.08	0.01	Fe ²⁺ 0.240	0.198	0.258
K ₂ O	0.08	0.00	tr	Mn —	—	—
P ₂ O ₅	0.06	—	—	Ca 0.019	0.007	—
H ₂ O+	1.09	—	1.00	Na 0.052	0.015	0.002
H ₂ O-	0.04	—	tr	K 0.010	—	—
CO ₂	nil	—	nil			
Sum	100.12	99.97	100.33*	Mg value = 87.99	89.80	87.23
				γ (±0.002) = 1.542		1.543
				2V _a = 95°		88°

* Add traces (ppm) in PM86: Cr₄, Ti₅₈, V n.d., Co₇, Zn₉₀, Rb₃, Sr n.d., Zr₁₆₇, Pb₃, Cu₈, Ni₄. (n.d. = not detected.)
† Total Fe as FeO.

X-ray data			
Sample	PM131	PM86	11367
Cell <i>a</i>	9.733	9.721	9.733
Size <i>b</i>	17.006	17.050	17.036
Å <i>c</i>	9.332	9.336	9.336
Distortion index:			
Δ	0.25	0.255	0.255

entnommen: SCHREYER et al. (1979)

Table 2. Chemical composition of cordierites from Cerro Negro, Soto, Argentina

				Cations on the basis of 18 oxygens			
	1	2	3	1	2	3	
SiO ₂	48.0	47.9	47.8	Si	4.950	4.952	4.999
TiO ₂	0.06	0.07	0.06	Ti	0.005	0.005	0.005
Al ₂ O ₃	33.1	32.9	30.5	Al	4.023	4.009	3.759
Fe ₂ O ₃	0.0	0.8	0.2	Fe ³⁺	0.000	0.062	0.016
FeO	8.6	8.1	8.2	Fe ²⁺	0.742	0.700	0.717
MnO	0.62	0.69	0.55	Mn	0.054	0.060	0.049
MgO	8.0	7.7	7.7	Mg	1.230	1.187	1.200
CaO	0.02	0.00	0.03	Ca	0.002	0.000	0.003
BeO	0.011	0.018	0.93	Be	0.003	0.004	0.234
Na ₂ O	0.19	0.24	1.25	Na	0.038	0.048	0.253
K ₂ O	0.05	0.01	0.02	K	0.007	0.001	0.003
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.01	P	0.001	0.001	0.001
H ₂ O ⁻	1.20	1.30	2.08	(H ₂ O ⁺)	0.413	0.448	0.725
H ₂ O ⁻	0.16	0.00	0.08	(CO ₂)	0.125	0.064	0.050
CO ₂	0.89	0.45	0.35				
Total	100.9	100.2	99.8				
				Fe ²⁺	0.366	0.360	0.365
				Fe ²⁺ + Mn + Mg			
				Fe ²⁺ + Mn	0.393	0.390	0.390
				Fe ²⁺ + Mn + Mg			

entnommen: ARMBRUSTER et al. (1982)

Table 1. Chemical composition of the Valjok cordierite

	Losert 1971	this paper
SiO ₂	47.51	48.13
TiO ₂	0.57	-
Al ₂ O ₃	31.23	33.77
Fe ₂ O ₃	2.01	3.65 ^a
FeO	6.46	
MnO	0.11	0.02
MgO	10.96	11.62
CaO	0.24	
Na ₂ O	0.14	0.03
K ₂ O	0.10	-
CO ₂	-	2.2
H ₂ O ⁺	0.61	~0.3
	99.94	99.72

Formula based on 18 oxygens:

Losert (1971): (K_{0.01}Na_{0.03}Ca_{0.03}) (Mg_{1.67}Fe_{0.15}Mn_{0.01})
 (Fe_{0.15}Al_{3.72}Ti_{0.04}Si_{4.92}O₁₈) [0.20 H₂O]
 This paper: Na_{0.01}Mg_{1.77}Fe_{0.31}Al_{4.06}Si_{4.91}O₁₈
 [0.10 H₂O, 0.29 CO₂]

^a Total iron as FeO

entnommen: ARMBRUSTER & IROUSCHEK (1983)

Table 1. Composition of cordierites from the Lepontine Alps (Switzerland), Haddam (Connecticut), and Dolni Bory (Czechoslovakia)

	Analyses in wt%								
	Miregen			Sponda			Haddam ^a		Dolni Bory ^d
	546	542	523	475	99	454	HAD 1	HAD 2	
SiO ₂	48.41	48.83	48.25	46.51	46.68	47.23	47.88	48.81	46.14
Al ₂ O ₃	33.17	33.62	33.58	29.85	30.82	31.57	31.17	30.67	32.18
BeO	<0.01	<0.01	<0.01	0.81	0.63	0.60	0.67		<0.01
MgO	11.30	10.57	11.32	8.93	8.90	9.53	8.96	8.52	1.15
FeO	3.55	4.37	3.58	6.72	6.84	5.65	6.52	6.80	18.75
MnO	0.17	0.19	0.06	0.15	0.21	0.27	0.45	0.24	0.80
Li ₂ O	0.10	0.04	—	0.05	0.05	0.09	0.23		0.02
Na ₂ O	0.45	0.32	0.22	1.54	1.20	1.12	1.25	1.33	1.00
K ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
CO ₂	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.4	0.12		—
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	2.29		—
Cations on the basis of 18 oxygens									
Si	4.95	4.96	4.94	4.97	4.94	4.96	4.97	5.06	4.92
Al	4.00	4.03	4.05	3.76	3.85	3.91	3.81	3.74	4.08
Be	—	—	—	0.21	0.16	0.15	0.17	0.17	—
Mg	1.72	1.60	1.73	1.42	1.40	1.49	1.39	1.32	0.18
Fe	0.30	0.37	0.31	0.60	0.61	0.50	0.57	0.59	1.67
Mn	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.02	0.04	0.02	0.07
Li	0.05	0.02	—	0.02	0.02	0.04	0.10	0.10	0.01
Na	0.10	0.06	0.04	0.32	0.25	0.23	0.25	0.27	0.20
R _a ^b	0.730	0.732	0.729	0.738	0.739	0.736	0.739	0.739	0.776
F ^c	0.15	0.20	0.15	0.30	0.31	0.26	0.31	0.31	0.91

^a HAD 1, HAD 2, and Dolni Bory are fragments of the same grains used by Selkregg and Bloss (1980). HAD 1: electron microprobe Basel, Switzerland, HAD 2 and Dolni Bory: electron microprobe Blacksburg, Va. USA

^b R_a[Å]: average ionic radius of the cations presumed to occupy the octahedrally coordinated position (Shannon and Prewitt 1969)

^c F[mol] = (Fe + Mn)/(Fe + Mn + Mg)

entnommen: LAL et al. (1984)

Table 3. Representative microprobe analyses and H₂O and CO₂ contents of cordierite.

Rock type	Λ-1-2	Λ-1-2	Λ-1-4	Λ-2-1	Λ-3-2	Λ-3-2	B-2-1	B-2-4	B-2-4	B-1-1	B-2-1	B-2-3
Sample no.	42/IA	42/IF	362XIII	42/IB	42/IC	42/Ic	42/I	362XII	362Vb	42/IV	42/Vb	42IIA
Domain	10/1/2	11/2	1/3/2	1/1/2	1/2/2	11/2	10/1/1/2	1/2/2	20/2/2	1/4/2	1/2	2/3
SiO ₂	48.9	48.2	49.6	49.0	49.2	50.3	50.4	49.5	50.1	50.1	50.1	49.9
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	33.9	33.5	34.1	33.8	34.0	33.0	33.0	32.6	33.2	33.9	33.1	32.4
Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—	0.08	—	—	—
FeO ¹	3.23	3.43	0.95	3.46	1.67	1.78	0.61	1.78	2.31	2.55	0.97	1.85
MnO	0.03	0.08	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	11.61	10.9	13.32	10.6	12.0	12.9	12.6	12.6	13.3	11.4	12.74	12.6
CaO	0.04	0.03	—	0.03	—	—	0.04	—	—	—	0.03	—
K ₂ O	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0.25	0.28	—	0.25	0.17	—	0.26	0.18	—	0.12	0.07	0.28
Anhydrous Sum	97.99	96.44	97.97	97.19	97.04	97.98	96.91	96.66	98.99	98.07	97.01	97.03
X _{Mg}	0.865	0.850	0.961	0.845	0.928	0.928	0.974	0.926	0.911	0.888	0.959	0.924
(in wt.%)												
H ₂ O (100 °C)	nd	0.06	nd	0.12	0.02	0.05	nd	nd	nd	nd	nd	nd
H ₂ O (1000 °C)	nd	1.48	nd	1.52	1.53	1.41	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CO ₂	nd	0.48	nd	0.45	0.28	0.27	nd	nd	nd	nd	nd	nd
(CO ₂)/(CO ₂ + H ₂ O)	—	0.12	—	0.11	0.07	0.07	—	—	—	—	—	—
(mole fraction)												

¹ Total iron as FeO. nd – not determined. Analyst of H₂O and CO₂ P. K. HÖRMANN, Kiel.

entnommen: GORDILLO et al. (1985)

Table 2. Analytical data on minerals from cordierite nodules N1-3, El Peñón, Argentina

Number of analyses	Cordierite					Biotite		Muscovite		Chlorite	Beryl	Albite	Am
	N1 ^{a, c}	N1 ^{b, d}	N2 ^{a, d}	N3 ^{a, d}	N3 ^{c, d}	N1 ^{b, d}	N3 ^{c, d}	N1 ^{b, d}	N3 ^{c, d}	N1 ^{b, d}	N1 ^{b, d}	N1 ^{b, d}	N
	1	20	27	16	5	8	8	4	6	14	4	5	0
SiO ₂	46.4	46.4 (3)	45.8 (3)	45.8 (3)	46.3 (3)	35.4 (2)	34.5 (3)	46.1 (3)	45.6 (4)	22.8 (4)	67.2 (2)	69.1 (5)	37
TiO ₂	tr.	—	—	—	—	—	1.4 (1)	—	0.5 (1)	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	29.5	28.2 (3)	28.8 (3)	29.3 (2)	28.3 (3)	19.3 (2)	18.8 (2)	33.9 (3)	34.4 (2)	22.4 (3)	18.2 (1)	19.5 (1)	60
Fe ₂ O ₃	0.29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.7 (1)	0.2 (1)	0.4
FeO ^h	11.8	11.3 (2)	11.8 (2)	11.8 (3)	10.19 (6)	20.7 (4)	21.5 (4)	1.95 (9)	1.8 (2)	30.3 (5)	—	—	—
MnO	1.78	2.3 (1)	2.03 (9)	1.63 (5)	1.5 (1)	1.0 (3)	0.37 (5)	0.05 (3)	0.02 (2)	1.5 (2)	—	—	—
MgO	4.1	4.2 (2)	4.26 (7)	4.6 (2)	5.2 (2)	8.7 (4)	7.7 (3)	0.88 (7)	0.68 (5)	8.8 (3)	—	—	—
BeO ^f	1.03 (1)	(1.03)	1.16 (1)	0.87 (1)	(0.87)	—	—	—	—	—	13.95*	—	—
CaO	tr.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.005	0.28 (9)	—
Na ₂ O	1.82	1.87 (6)	1.99 (6)	1.65 (5)	1.65 (6)	0.27 (4)	0.16 (4)	0.74 (3)	0.71 (3)	—	0.31 (4)	1.6 (3)	—
K ₂ O	0.28	—	—	—	—	8.9 (3)	9.0 (2)	10.19 (9)	10.4 (1)	—	0.05 (1)	0.08 (2)	—
Li ₂ O ^f	0.21	(0.21)	0.19	0.21	(0.21)	—	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂ ^f	0.15	n.det.	0.21	0.26	n.det.	—	—	—	—	—	n.determ.	—	—
H ₂ O ⁺	2.25 (7) ^f	n.det.	1.99 (6) ^f	2.04 (6) ^f	n.det.	3.23*	3.52*	4.27*	4.36*	10.62*	n.determ.	—	—
H ₂ O ⁻	0.0 ^f	n.det.	0.0 ^f	0.1 ^f	n.det.	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	1.36 (6)	0.6 (2)	0.3 (1)	0.2 (2)	0.2 (1)	—	—	—
	99.6	(95.5)	98.2	98.3	(94.2)	98.9	97.6	98.4	98.7	96.6	100.4	100.8	97
F≡0	—	—	—	—	—	-0.57	-0.27	-0.14	-0.07	-0.07	—	—	—
Total	99.6	(95.5)	98.2	98.3	(94.2)	98.3	97.3	98.3	98.6	96.5	100.4	100.8	97

For continuation of Table and explanation of footnotes see next page

entnommen: ARMBRUSTER (1985 c)

Table 4. Details of data collection and structure refinements on low-cordierites, space group C₂cm

	Torniella	Lipari	Austr.	Austr.	Labrador
		cryst	rim	core	SN72879
Linear absorption coefficient μ (cm ⁻¹)	15.6	18.5	21.0	24.5	21.1
Contributing reflections	1,054	1,105	1,144	1,061	1,122
R-unweighted (%)	2.0	3.0	1.8	2.2	1.7
R-weighted 1/ σ (%)	3.5	3.7	2.4	2.9	2.3
Extinction coefficient ($\cdot 10^3$)	3.1 (1)	0.0 (2)	0.48 (4)	0.46 (3)	0.28 (3)
Fe in M-site	0.43	0.60	0.70	0.96	0.73
H ₂ O in Ch1/4	0	0	0.66 ^a	0.40 ^a	0.25
Na in Ch0	0	0	0.05 ^a	0.08 ^a	0

^a Refined

Table 3. Chemical composition of cordierites on the basis of 18 oxygen atoms

Element	Tor- niella	San Vin- cenzo	Lipari nodule	Lipari cryst	Austr. rim	Austr. core	Labrador SN72879
Mg	1.12	0.95	0.90	1.17	0.60	0.08	0.53
Fe	0.82	1.09	1.12	0.86	1.36	1.77	1.43
Mn	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.07	0.00
Al	4.02	3.91	3.95	3.96	4.00	4.03	4.00
Si	4.99	5.03	5.02	5.00	5.00	5.00	5.00
Na	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.08	0.03
F(mol) ^a	0.43	0.54	0.56	0.43	0.70	0.96	0.73
R ^b	0.746	0.753	0.754	0.746	0.762	0.779	0.764

^a F(mol) = (Fe + Mn)/(Mg + Fe + Mn)

^b Mean ionic radius of octahedral site occupants (Mg, Fe, Mn) (Shannon 1976)

LITERATURVERZEICHNIS

- AINES, R.D. & ROSSMAN, G.R. (1984): The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl.
Am. Min., 69, 319-327
- APPLEMAN, D.E. & EVANS, H.T. (1973): Job 9214: Indexing and least squares refinement of powder diffraction data.
U.S. Dept. of Commerce, Natl. Techn. Inf. Service, Document No. PB-216188
- ARAVONICH, L.Y., PODLESSKIY, K.K. & SHCHEPOCHKINA, N.I. (1981):
Dokl. An. SSSR, 728
- ARMBRUSTER, T. (1985 a): Ar, N₂, and CO₂ in the structural cavities of cordierite, an optical and X-ray single-crystal study.
Phys. Chem. Minerals., 12, 233-245
- ARMBRUSTER, T. (1985 b): The role of Na in the structure of low cordierite: A single-crystal X-ray study.
Am. Min., in press
- ARMBRUSTER, T. (1985 c): Fe-rich Cordierites from acid volcanic rocks, an optical and x-ray single-crystal structure study.
Contr. Mineral. Petrol., 91, 180-187
- ARMBRUSTER, T. & BLOSS, F.D. (1980): Channel CO₂ in cordierites.
Nature, 286, 140-141
- ARMBRUSTER, T. & BLOSS, F.D. (1981): Mg-cordierite: Si/Al ordering, optical properties, and distortion.
Contrib. Mineral. Petrol., 77, 332-336
- ARMBRUSTER, T. & BLOSS, F.D. (1982): Orientation and effects of channel H₂O and CO₂ in cordierites.
Am. Min., 67, 284-291
- ARMBRUSTER, T. & IROUSCHEK, A. (1983): Cordierites from the Lepontine Alps: Na + Be - Al substitution, gas content, cell parameters, and optics.
Contrib. Mineral. Petrol., 82, 389-396
- ARMBRUSTER, T., SCHREYER, W. & HOEFS, J. (1982): Very high CO₂ cordierite from Lapland: mineralogy, petrology and carbon isotopes
Contrib. Mineral. Petrol., 81, 262-267
- BELTRAME, R.J., NORMAN, D.I., ALEXANDER, E.C. & SAWKINS, F.C. (1976): Volatiles released by step-heating a cordierite to 1200 °C.
EOS, Am. Geophys. Union Trans., 57, 352
- BHATTACHARYA, A. & SEN, S.K. (1985): Energetics and water barometry in cordierite-granulites.
Contrib. Mineral. Petrol., 89, 370-378
- BLOSS, F.D. (1981): The spindle stage, principles and practice.
Cambridge, New York: Cambridge University Press, pp 340

- BLOSS, F.D. & ARMBRUSTER, T. (1982): Gladstone-dale constants for H₂O and CO₂ in cordierite.
Can. Min., 20, 55-58
- BOBERSKI, C. (1981): Synthese und Wassergehalt von Mg-Fe Cordieriten in Abhängigkeit von Wasserdruck und Temperatur.
Unveröffentlichte Diplomarbeit, RUB Bochum
- BOBERSKI, C. (1986): Synthese und physikalisch-chemische Charakterisierung von eisenhaltigen Cordieriten.
Unveröffentlichte Dissertation, RUB Bochum
- BORG, I.Y. & SMITH, D.K. (1969): Calculated x-ray powder patterns for silicate minerals.
The Geol. Society of America, inc.
- BYSTRÖM, A. (1942): The crystal structure of cordierite.
Ark. Kemi. Geol., 15B, 1-5
- CARPENTER, M.A., PUTNIS, A. NAVROTSKY, A. & MC CONNELL, J.D.C. (1983): Enthalpy effects associated with Al/Si ordering in anhydrous Mg-cordierite.
Geochim. Cosmochim. Acta., 47, 899-906
- CARSON, D.G., ROSSMAN, G.R. & VAUGHAM, R.W. (1982): Orientation and motion of water molecules in cordierite: a proton nuclear magnetic resonance study.
Phys. Chem. Minerals., 8, 14-19
- CERNY, P. & POVONDRA, P. (1966): Beryllian cordierite from Vezuna: (Na,K) + Be -- Al
N. Jb. Min. Mh., 36-44
- CHARLES, R.W. & VIDALE, R. (1982): Temperature calibration of a new rapid quench vessel.
Am. Min., 67, 175-179
- CHATTERJEE, N.D. (1975): Calculations of phase diagrams using thermochemical data derived from experimental studies of phase equilibria.
Forts. Mineral., 52, 47-60
- COHEN, J.P., ROSS, F.K. & GIBBS, G.V. (1977): An X-ray and neutron diffraction study of low cordierite.
Am. Min., 62, 67-78
- CONNANT, L.C., (1935): Optically positive cordierite from New Hampshire.
Am. Min., 20, 310-311
- CRANK, J. (1975): The mathematics of diffusion.
Clarendon Press, Oxford, 2. Edition
- DAMON, P.E. & KULP, J.L. (1985): Excess helium and argon in beryl and other minerals.
Am. Min., 43, 433-459

- DASGUPTA, H.C., SEIFERT, F. & SCHREYER, W. (1974): Stability of manganocordierite and related phase equilibria in part of the system $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.
Contrib. Mineral. Petrol.- 43, 275-294
- DUNCAN, I.J. (1982): The evolution of the Thor-Odin gneiss dome and related geochronological studies.
Unveröffentlichte Ph. D. Thesis, University of British Columbia
- DUNCAN, I.J. & GREENWOOD, H.J. (1977): The effect of molecular water on the thermodynamic properties and stability relations of Mg-Cordierite.
Geol. Assoc. of Canada, Ann. Meet., 1977, Vancouver, Abst., 17
- DUNCAN, J.F. & JOHNSON, J.H. (1974): Single crystal ^{57}Fe mössbauer studies of the site positions in cordierite.
Austr. J. Chem., 27, 249-258
- EVANS, H.T., APPLEMAN, D.E. & HANDWERKER, D.H. (1963): The least squares refinement of crystal unit cells with powder diffraction data by an automatic computer indexing method (abstract).
Am. Crystallogr. Assoc., Cambridge/Mass. Annula Meet. Progr., 42-43
- EVANS, D.L., FISCHER, G.R., GEIGER, J.E. & MARTIN, F.W. (1980): Thermal expansions and chemical modifications of cordierite.
J. Amer. Ceram. Soc., 63, 629-634
- FARRELL, E.F. & NEWNHAM, R.E. (1967): Electronic and vibrational absorption spectra in cordierite.
Am. Min., 52, 380-388
- FOLINSBEE, R.E. (1941): Optic properties of cordierite in relation to alkalis in the cordierite - beryl structure.
Am. Min., 26, 485-500
- FUCHS, H.L. (1969): Occurrence of cordierite and aluminous ortho-enstatite in the Allende Meteorite.
Am. Min., 54, 1645-1653
- GIBBS, G.V. (1966): The polymorphism in cordierite I: The crystal structure of low cordierite.
Am. Min., 51, 1068-1087
- GINSBURG, A.I. & STAWROW, O.D. (1961): On the rare elements content of cordierites.
Geochimija, 183-185 (in russ.)
- GOLDMAN, D.S., ROSSMAN, G.R. & DOLLASE, W.A. (1977): Channel constituents in cordierite.
Am. Min., 62, 1144-1157
- GORDILLO, C.E., SCHREYER, W., WERDING, G. & ABRAHAM, K. (1985): Lithium in NaBe-cordierites from EL Penon, Sierra de Cordoba, Argentina.
Contrib. Mineral. Petrol., 90, 93-101

- HALBACH, H. & CHATTERJEE, N.D. (1982): Thermodynamische Daten von H_2O -Dampf für $100\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1 \leq P \leq 200000\text{ Bar}$. Unveröffentlichte Daten, Inst. für Mineralogie, RUB Bochum
- HEDGEcock, N.E. & CHAKRAVARTTY, S.C. (1966): Electron spin resonance of Fe^{3+} in cordierite. Can. J. Phys., 44, 2749-2755
- HENSEN, B.J. & GREEN, D.H. (1971): Experimental study of the stability of cordierite and granet in pelitic compositions I. Compositions with excess alumino-silicate. Contrib. Mineral. Petrol., 33, 309-330
- HERRMANN, A.G. & KNAKE, D. (1973): Coulometrisches Verfahren zur Bestimmung von Gesamt-Carbonat und Nichtcarbonat-Kohlenstoff in magmatischen, metamorphen und sedimentären Gesteinen. Zeitschr. anal. Chemie, 266, 196-201
- HOCELLA, M.F., BROWN, G.E., ROSS, F.K. & GIBBS, G.V. (1979): High temperature crystal chemistry of hydrous Mg-Fe cordierite. Am. Min., 64, 337-351
- HÖRMANN, P.K., RAITH, M. RAASE, P. ACKERMAN, D. & SEIFERT, F. (1980) The granulite complex of Finnish Lapland: petrology and metamorphic conditions in the Ivaligoki-Inarijarvi area. Geol. Surv. Finnl. Bull., 308, 1-95
- HOLDAWAY, M.J. (1976): Mutual compatibility relations of the Fe^{2+} - Mg - Al silicates at $800\text{ }^\circ\text{C}$ and 3 kbar. Am. J. Sci., 276, 285-308
- HOLDAWAY, M.J. & LEE, S.M. (1977): Fe-Mg cordierite stability in high grade pelitic rocks based on experimental, theoretical, and natural observations. Contrib. Mineral. Petrol., 63, 175-198
- HOROWITZ, H.H. & METZGER, G. (1963): A new analysis of thermogravimetric traces. Analytical Chemistry, 35, 1464-1468
- IYAMA, T. (1955): Existence of indialite solide solutions. Proc. Imp. Acad. Japan, 32, 166-168
- IYAMA, T. (1956): Optical and unit cell dimensions of cordierite and indialite. Min. J. 1, 372-394
- IYAMA, T. (1960): Recherches sur le rôle de l'eau dans la structure et le polymorphisme de la cordierite. Bull. Soc France Miner. Crist., 83, 155-178
- JOCHUM, C. (1983): Kinetik des Wasseraustausches und des Abbaus von Mg-Cordierit. Unveröffentlichte Diplomarbeit, RUB Bochum
- JOCHUM, C. (1985): Comparative thermogravimetric analyses of hydrous Na-bearing Mg-cordierites. Terra cognita, 5, 327

- JOCHUM, C., MIRWALD, P.W., MARESCH, W. & SCHREYER, W. (1983): The kinetics of the H₂O exchange between cordierite and fluid during retrogression.
Fortschr. Min., Bh. 1, 61, 103-105
- JOHANNES, W. & SCHREYER, W. (1977): Verteilung von H₂O und CO₂ zwischen Mg-Cordierit und fluider Phase.
Fort. Min., 55, 64-65
- JOHANNES, W. & SCHREYER, W. (1981): Experimental introduction of CO₂ and H₂O into Mg-cordierite.
Am. J. Sci., 281, 299-317
- KABLITZER, S. (1967): The application of the linear heating technique to the diffusion of rare gases in solids.
Earth and Planetary Sci. Let., 3, 317-320
- KIM, Y.H., MERCURIO, J.P. & GAULT, C. (1985): Synthesis, formation mechanism and polymorphism of iron and/or alkali-substituted cordierites.
Ceram. International, 11, 27-31
- KIRCHNER, D. (1984): Experimenteller Lithiumeinbau in Mg-Cordierit.
unveröffentlichte Diplomarbeit RUB Bochum
- KIRCHNER, D., MIRWALD, P.W. & SCHREYER, W. (1984): Experimenteller Li-Einbau in Mg-Cordierit.
Fortschr. Min., 62, Bh. 1, 119-120
- KITAMURA, M. & HIROI, V. (1982): Indialite from Unazuki Pelitic Schists Japan, and its transition texture to cordierite.
Contrib. Mineral. Petrol., 80, 110-116
- KURAT, G., NIEDERMAYR, G. & PRINZ, M. (1982): Peridotit von Zabargad, Rotes Meer.
Der Aufschluß, 33, 5, 169-182
- KUREPIN, V.A. (1985): H₂O and CO₂ contents of cordierite as an indicator of thermodynamic conditions of formation.
Geochem. International, 27, (1), 148-156
- LAL, R.K., ACKERMAN, D., RAITH, P., RAASE, P. & SEIFERT, F. (1984): Sapphirine-bearing assemblages from Kiranur, Southern India: a study of chemographic relationships in the system Na₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O.
N. Jb. Min. Abh., 150, 2, 121-152
- LARSON, E.S. (1921): The microscopic determination of the nonopaque minerals.
U. S. Geol. Surv. Bull. 629
- LANGER, K. & SCHREYER, W. (1969): Infrared and powder X-ray diffraction studies on the polymorphism of cordierite Mg₂(Al₄Si₅)O₁₈
Am. Min., 54, 1442-1459

- LANGER, K. & SCHREYER, W. (1976): Apparent effects of molecular water on the lattice geometry of cordierite: a discussion.
Am. Min., 61, 1036-1040
- LEAKE, B.E. (1960): Compilation of chemical analyses and physical constants of natural cordierites.
Am. Min., 45, 282-298
- LEE, J.D. & PENTECOST, J.L. (1976): Properties of flux-grown cordierite single crystal.
J. Am. Ceram. Soc., 59, 3-4, 183
- LEPEZIN, G.G., KUZNETSOVA, I.K., LAVRENT'EV, Y.G. CHMEL'NIKOVA, O.S. (1976): Optical methods of determination of the water contents in cordierites.
Contrib. Mineral. Petrol., 58, 319-329
- LEPEZIN, G.G. & MELENEVSKIY, V.N. (1977): On the problem of water diffusion in the cordierites.
Lithos 10, 49-57
- LEPEZIN, G.G., MELENEVSKIY, V.N., OSORGIN, N.Y. & YURKOVSKIY, S.A. (1983): Determination of the coefficient of diffusion of the water content in cordierite.
Doklady, Earth Science Sections, 268, 161-164
- LONKER, S.W. (1981): The P-T-X relations of the cordierite garnet sillimanite equilibrium.
Amer. J. Sci., 281, 1056-1090
- LUTH, W.C. & TUTTLE, O.F. (1963): Externally heated cold sealed pressure vessels for use to 10000 bars and 750 °C
Am. Min., 48, 1401-1403
- MANDARINO, J.A. (1976): The glaucophane-dioctahedrite relationship: Part I. Derivation of new constants.
Can. Mineral., 14, 498-502
- MARTIGNOLE, J. & SISI, J.C. (1981): Cordierite-garnet-H₂O equilibrium a geological thermometer, barometer and waterfugacity indicator.
Contrib. Mineral. Petrol., 77, 38-46
- MASSONNE, H.J. (1981): Phengite: eine experimentelle Untersuchung ihres Druck-Temperatur-Verhaltens im System K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O unveröffentlichte Dissertation RUB Bochum
- MASSONNE, H.J. & SCHREYER, W. (1983): Stability of the talc-kyanite assemblage revisited.
Terra Cognita, 39, 187
- MCPHAIL, D.C. (1985): The stability of Mg-chlorite.
Unveröffentlichte Master Thesis, The University of British Columbia
- MEAGHER, E.P. (1967): The crystal structure and polymorphism of cordierite.
Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University. University Park, PA., USA

- MEAGHER, E.P., & GIBBS, G.V. (1977): The polymorphism of cordierite: II, The crystal structure of indialite. Can. Mineral., 15, 43-49
- MEDENBACH, O., MARESCH, W.V., MIRWALD, P.W. & SCHREYER, W. (1980): Variation of the refractive index in synthetic Mg-cordierite with H₂O. Am. Min., 65, 367-373
- MEYER, K. (1968): Physikalisch-chemische Kristallographie. VEB, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- MIRWALD, P.W. (1981) The thermal expansion of anhydrous Mg-cordierite between 25 and 950 °C. Phys. Chem. Minerals. 7, 268-270
- MIRWALD, P.W. (1982 a): A high pressure phase transition in cordierite. Am. Min., 67, 277-283
- MIRWALD, P.W. (1982 b): High pressure phase transition in Cordierite. Phys. Earth and Planet. Intern., 29, 1-5
- MIRWALD, (1982 c): Wärmeausdehnung, Kompression, Polytypie und Wassergehalt von Cordierit, (Mg,Fe)₂Al₄Si₅O₁₈ * n H₂O Unveröffentlichte Habilitationsschrift, RUB Bochum
- MIRWALD, P.W. (1983): Crystal chemical effects of sodium on the incorporation of H₂O and CO₂ in Mg-cordierite. Terra Cognita, 3, 163
- MIRWALD, P.W. & KIRCHNER, D. (1984): Zum Ordnungs/Unordnungsverhalten von Mg-Cordierit zwischen 1400 °C und dem Schmelzpunkt (1463 °C). Fortschr. Min., 62, Bh. 1, 157-159
- MIRWALD, P.W. & MARESCH, W.V. (1980): Ein Hochdruckphasenübergang in Cordierit. Naturwiss., 67, 253-254
- MIRWALD, P.W. & SCHREYER, W. (1977): Die stabile und metastabile Abbaureaktion von Mg-Cordierit in Talc, Disthen und Quarz und ihre Abhängigkeit vom Gleichgewichtswassergehalt des Cordierits. Fortschr. Min., 55, Bh. 1, 95-97
- MIRWALD, P.W., JOCHUM, C. & MARESCH, W.V. (1986): Rate studies on hydration and on dehydration of synthetic Mg-cordierite. Mat. Sci. Forum, Vol. 7, 113-122
- MIRWALD, P.W., MARESCH, W.V. & SCHREYER, W. (1979): Der Wassergehalt von Mg-Cordierit zwischen 500 °C und 800 °C sowie 0.5 und 11 kbar. Fortschr. Min., 57, Bh. 1 101-102
- MIYASHIRO, A. (1957): Cordierite-indialite relations. Amer. J. Sci., 255, 43-62
- MIYASHIRO, A. & IIYAMA, T. (1954): A preliminary note on a new mineral, indialite, polymorphic with cordierite. Proc. Imp. Acad. Japan, 30 746-751

- NEWTON, R.C. (1972): An experimental determination of the high pressure stability limits of magnesian cordierite under wet and dry conditions.
J. Geol., 80, 398-420
- NEWTON, R.C. & WOOD, B.J. (1979): Thermodynamics of water in cordierite and some petrologic consequences of cordierite as a hydrous phase.
Contr. Mineral. Petrol., 68, 391-405
- NORMAN, D.I., ALEXANDER, E.C. & SAWKINS, F.J. (1976): Helium in cordierites: a possible indicator of low temperature metamorphic events.
EOS, Am. Geophys. Union Trans., 57, 352
- PANKRATH, R. (1984): Experimentelle Untersuchungen zum Einbau von H₂O in Beryll, Al₂(Be₃Si₅O₁₈).
Unveröffentlichte Diplomarbeit, TU Berlin
- PANKRATZ, L.B. & KELLY, K.K. (1964): High temperature heat contents of akermanite, cordierite, gehlenite and merwinite.
Rep. 6555, US Dept. Inst., Bur. Mines, 7p
- PEHRMANN, G. (1932): Ueber optisch positiven Cordierit.
Acta Acad. Abo. ser. B6, 12
- PILLER, H. (1952): Die Phasenkontrastmikroskopie als Hilfsmittel feinkörniger, speziell dünner, transparenter Minerale.
Heidelberger Betr. Minerl. Petrol., 3, 307-334
- POVONDRA, P. & CECHE, P. (1978): Sodium-beryllium bearing cordierite from Haddam, Connecticut, USA.
N. Jb. Min. Mh., 5, 203-209
- POVONDRA, P. & LANGER, K. (1971): Synthesis and some properties of sodium-beryllium-bearing cordierite, Na_xMg₂(Al_{4-x}Be_xSi₅O₁₈).
N.Jb. Min. Abh., 116, 1, 1-19
- POVONDRA, P., CECHE, P. & BURKE, E.A.J. (1984): Sodium-beryllian cordierite from Cammelorskärr, Kemiö Island, Finland, and its decomposition products.
N. Jb. Min. Mh., 125-136
- PRYCE, M.W. (1973): Low-iron cordierite in phlogopite schists from White Well, Western Australia
Mineral. Mag., 39, 241-243
- PUTNIS, A. (1980 a): The distortion index in anhydrous Mg-cordierite
Contrib. Mineral. Petrol., 74, 135-141
- PUTNIS, A. (1980 b): Order-modulated structures and thermodynamics of cordierite reactions.
NATURE, 287, 128-131
- PUTNIS, A. & BISH, D.L. (1983): The mechanism and kinetics of Al/Si ordering in Mg-cordierite.
Am. Min., 68, 60-65

- RICHARDSON, S.W. (1968): Staurolite stability in a part of the system Fe-Al-Si-O-H.
J. Petrol., 9, 467-488
- ROBIE, R.A., HEMINGWAY, B.S., & FISHER, J.R. (1979): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures.
Geol. Survey Bulletin 1452
- SCHAIRER, J.F. & BOWEN, N.L. (1956): The system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
Am. J. of Sci., 3, 129-196
- SCHREYER, W. (1965): Synthetische und natürliche Cordierite II: Die chemischen Zusammensetzungen natürlicher Cordierite und ihre Abhängigkeit von den PTX-Bedingungen bei der Gesteinsbildung.
N. Jb. Min., 103, 35-79
- SCHREYER, W. (1966): Synthetische und natürliche Cordierite III: Polymorphiebeziehungen.
N. Jb. Min. Abh., 105, 3, 211-244
- SCHREYER, W. (1985 a): Experimental studies on cation substitutions and fluid incorporation in cordierite.
Bull. Mineral., 108, 273-291
- SCHREYER, W. (1985 b): Metamorphism of crustal rocks at mantle depths: High-pressure minerals and mineral assemblages in metapelites.
Fortsch. Min., 63, 2, 227-261
- SCHREYER, W. (1986): The mineral cordierite: structure and reactions in the presence of fluid phases
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (im Druck)
- SCHREYER, W. & YODER, H.S. (1964): The system Mg-Cordierite- H_2O and related rocks.
N. Jb. Min., 101, 271-342
- SCHREYER, W. & SCHAIRER, J.F. (1961): Compositions and structural states of anhydrous Mg-cordierites: a reinvestigation of the central part of the system $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
J. Petrol., 2, 324-406
- SCHREYER, W., YODER, H.S. & ALDRICH, L.T. (1960): Synthesis of argon containing cordierite.
Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 59, 94-96
- SCHREYER, W., GORDILLO, C.E., & WERDING, G. (1979): A new sodian beryllian cordierite from Soto, Argentina, and the relationship between distortion index, Be content, and state of hydration.
Contrib. Mineral. Petrol., 70, 421-428
- SEIFERT, F. & LANGER, K. (1971): Arbeitsvorschriften zum Praktikum "Experimentelle Petrologie".
Inst. f. Mineralogie, RUB Bochum

- SEIFERT, F. & SCHREYER, W. (1970): Lower temperatur stability limit of Mg-cordierite in the range 1-7 kbar waterpressure: a redetermination.
Contri. Mineral. Petrol., 27, 225-238
- SELKREGG, K.R. & BLOSS, F.D. (1980): Cordierites: compositional controls of ..., cell parameters, and optical properties.
Am. Min., 65, 522-533
- SMITH, J.V. & SCHREYER, W. (1962): Location of argon and water in cordierite.
Mineral. Mag., 33, 226-236
- SMITH, G. & STRENS, R.G.J. (1976): Intervalence transfer absorption in some silicate, oxide and phosphate minerals.
In R.G.J. Strens, Ed. The Physics and Chemistry of Minerals and Rocks, p. 583-612. John Wiley and sons, New York.
- STOUT, J.H. (1975): Apparent effects of molecular water on the lattice geometry of cordierite.
Am. Min., 60, 229- 234
- STOUT, J.H. (1976): Apparent effects of molecular water on the lattice geometry of Cordierite: a reply.
Am. Min., 61, 1041- 1044
- STRENS, R.G.J., (1974): in Farmer, V.C.: The infrared spectra of minerals.
Miner. Soc. Monogr., 4
- SUGIURA, K. (1959): The water problem of cordierite.
Bull. of the Tokyo Inst. of Technology, 1, Series-B
- SUKNEV, V.S., KITZUL, V.I., LAZEBNIK, Y. & BROVKIN, A.A (1971): On pressure and quantitative evaluation of CO₂ in cordierites in the light of infrared spectroscopic data and chemical analyses.
Akad.Nauk, SSSR, Doklady 200, 950-952
- WALLACE, J.H. & WENK, H.R.(1980): Structure variations in low cordierites.
Am. Min., 65, 96-111
- WEISBROD, A. (1973 a): Cordierite granet equilibrium in the system Fe-Mg-Al-Si-O.
Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 72, 515-518
- WEISBROD, A. (1973 b): Refinements of the equilibrium conditions of the reaction Fe-cordierite = almandine + quartz + sillimanite (+ H₂O).
Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 72, 518-521
- WEISBROD, A. (1973 c): The problem of water in cordierite.
Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 72, 521-523
- WELLMAN, T.R. (1970): The stability of sodalite in a synthetic syenite plus aqueous chloride fluid system.
J. Petrol., 11, 49-71

- WILSON, A.F. (1978): Hydrous cordierite with isotopically light oxygen from granulites, Strangways Range, Central Australia. Min. Mag., 42, 89-92
- WINCHELL, A.N. & WINCHELL, H. (1964): The microscopic characters of artificial inorganic solid substances: Optical properties of artificial Minerals. Academic Press, New York
- WOLFSBORFF, P. (1983): Experimentelle Arbeiten zum Alkalieinbau in Cordierit. Unveröffentlichte Diplomarbeit, RUB Bochum
- WOLFSBORFF, P. & SCHREYER, W. (1984): Experimenteller Einbau von Natrium und Kalium in Cordierit. Fortschr. Min., 62, Bh. 1, 262-263
- WOOD, B.J. (1973): Fe^{2+} - Mg^{2+} partitioning between coexisting cordierite and granet. A discussion of the experimental data. Contr. Mineral. Petrol., 40, 253-258
- WOOD, B.J. & NASSAU, K. (1967): Infrared spectra of foreign molecules in beryl. J. Chem. Phys., 47, 2220-2228
- WRIGHT, T.C. & STEWARD, D.B. (1968): X-ray and optical studies of feldspar: I. Determination of composition and structural state from refined unit cell parameters and 2 V. Am. Min., 53, 38-87
- ZIMMERMANN, J.L. (1981): La libération de l'eau, du gaz carbonique et des hydrocarbures des cordierites. Cinétique des mécanismes. Détermination des sites. Intérêt pétrogénétique. Bull. Minéral., 104, 325-338

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. Schreyer. Für seine Betreuung, sein Interesse am Fortschritt der Arbeit und für die vielen hilfreichen und anregenden Diskussionen möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Wertvolle Hinweise ergaben sich auch aus den vielen Diskussionen mit den anderen Mitgliedern der Bochumer Cordierit-Crew, dafür möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Dipl. Min. Cornelia Boberski, Frau Dipl. Min. Angelika Hölscher, Herrn Dr. Walter Maresch, Herrn Privatdozent Dr. Peter Mirwald und Frau Dipl. Min. Patricia Wolfsdorff bedanken. Bei Frau Wolfsdorff muß ich mich außerdem dafür bedanken, daß sie mir einige der Na-haltigen Cordieritgläser herstellte.

Den Herren Dipl. Math. H. Rimbach und Dr. L. Terhart sei für ihre Hilfe bei allen mathematischen Problemen gedankt.

Bei Frau Gleising und Frau Wittkamp vom Inst. für Maschinenbau, RUB Bochum und bei Herrn Dr. C. Krause vom Inst. für Mineralogie, Universität Münster möchte ich mich für die Hilfe bei den raster- und transelektronenmikroskopischen Untersuchungen bedanken.

Frau Fischer hat für mich unzählige Fotos entwickelt und vergrößert, dafür bedanke ich mich ganz herzlich.

Ferner möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Institutswerkstatt für die vielen kleinen und großen Hilfen bedanken. Bei ihnen habe ich viel gelernt.

Schließlich muß ich mich bei der DFG bedanken, die das Projekt finanziert hat.

Lebenslauf

Name	Claus Jochum
Wohnort	463 Bochum, Dietrich Benkingstr. 75
geboren	12. 5. 54
in	Hamburg
1960 - 65	Volksschule Gladbeck
1965 - 74	Gymnasium Gladbeck
1974 - 76	Bundeswehr
1976 - 83	Mineralogiestudium in Bochum, Abschluß Diplom
1983 - 86	Promotion im Fach Mineralogie an der Uni Bochum

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß die Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfen ausgeführt und verfaßt wurde. Die Arbeit wurde weder in dieser noch in ähnlicher Form bei einer anderen Hochschule eingereicht.

